

**Synthese neuer Metallnanopartikel-Polymer-
Hybridmaterialien ausgehend von endfunktionalisierten
Polymeren und Untersuchung ihrer Eigenschaften**

Kumulative Dissertation

zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Dipl.-Chem. Stefan Bokern
aus
Bakum/Niedersachsen

Marburg an der Lahn 2011

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg am 01.04.2011 als Dissertation
angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. Andreas Greiner

Zweitgutachterin: PD Dr. habil. Seema Agarwal

Tag der mündlichen Prüfung: 03.05.2011

Hochschulkennziffer: 1180

Bei der vorliegenden kumulativen Dissertation handelt es sich um eine gekürzte Fassung, die die wesentlichen Ergebnisse zusammenfasst. Die ausführlichen Ergebnisse der Dissertation sind folgendermaßen veröffentlicht:

Stefan Bokern, Julia Getze, Seema Agarwal, Andreas Greiner, „Polymer grafted silver and copper nanoparticles with exceptional stability against aggregation by a high yield one-pot synthesis“, *Polymer* **2011**, 52 (4), 912-920.

doi: 10.1016/j.polymer.2010.12.031

Stefan Bokern, Ziyin Fan, Claudia Mattheis, Andreas Greiner, Seema Agarwal, „Synthesis of New Thermoplastic Elastomers by Silver Nanoparticles as Cross-Linker“, *Macromolecules*, **2011**, 44 (12), 5036-5042.

doi: 10.1021/ma200738b

Stefan Bokern, Katharina Gries, Hans-Helmut Görtz, Volker Warzelhan, Seema Agarwal, Andreas Greiner, „Precisely Designed Gold Nanoparticles by Surface Polymerization – Artificial Molecules as Building Blocks for Novel Materials“, *Advanced Functional Materials*, **2011**.

doi: 10.1002/adfm.201100590

Zur Veröffentlichung vorbereitet:

Stefan Bokern, Catarina Nardi Tironi, Kerstin Volz, Andreas Greiner, „Polymer-Stabilized Palladium Nanoworms With High Aspect Ratio“, **2011**.

"I am enough of an artist to draw freely upon my imagination.

Imagination is more important than knowledge.

Knowledge is limited.

Imagination encircles the world."

Prof. Dr. Albert Einstein

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	1
1. Einleitung.....	4
1.1 Motivation	4
1.2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung	6
1.2.1 Endfunktionalisierung von Polymeren.....	6
1.2.2 Metallnanopartikel	10
1.2.3 Polymer/Metallnanopartikel-Hybridmaterialien	14
1.2.4 Monofunktionalisierte Nanopartikel	16
1.3 Zielsetzung und Konzept.....	17
2. Zusammenfassung	19
3. Summary	21
4. Kumulativer Teil der Dissertation	23
4.1 Stabilisierung von Silber- und Kupfernanopartikeln durch endfunktionalisierte Polymere und Untersuchung der resultierenden Hybridmaterialien	23
4.1.1 Zusammenfassung und Diskussion	23
4.1.2 Erklärung der Eigenleistung.....	27
4.2 Polymerstabilisierte Palladium-Nanowürmer	29
4.2.1 Zusammenfassung und Diskussion	29
4.2.2 Erklärung der Eigenleistung.....	32
4.3 Metallnanopartikel-vernetzte Elastomere	33
4.3.1 Zusammenfassung und Diskussion	33
4.3.2 Erklärung der Eigenleistung.....	35
4.4 Künstliche Moleküle: Monofunktionalisierte Goldnanopartikel mit Polymerspacer	36
4.4.1 Zusammenfassung und Diskussion	36

4.4.2	Erklärung der Eigenleistung	39
5.	Ausblick	40
6.	Danksagung	44
7.	Literatur	46
8.	Lebenslauf	50

Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
µm	Mikrometer
α	Endständige Polymerfunktionalisierung (Initiierungsseite)
Abb.	Abbildung
abs.	absolut
a.u.	arbitrary units (willkürliche Einheiten)
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization (Radikalische Atomtransfer-polymerisation)
Äq.	Äquivalente
BuLi	Butyllithium
c	Konzentration
cm⁻¹	Wellenzahl
δ	Verschiebung der Resonanzsignale im NMR-Spektrum
d	Durchmesser
Da	Dalton
DAD	Diodenarraydetektor
DCM	Dichlormethan
dest.	destilliert
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DPE	1,1-Diphenylethylen
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Dynamische Differenzkalorimetrie)
ε	Dekadischer Extinktionskoeffizient
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (Energiedispersive Röntgen-spektroskopie)
et al.	et alii (und andere)
Et	<i>Ethyl</i>
g	Gramm
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunden
HIPS	High Impact Polystyrene (schlagfestes Polystyrol)
HR-TEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy (Hochauflösungs-Transmissionselektronenmikroskopie)

IR	Infrarotspektroskopie
l	Liter
λ	Wellenlänge
Me	<i>Methyl</i>
mg	Milligramm
ml	Milliliter
MMA	Methylmethacrylat
M_n	Zahlenmittel des Molekulargewichts
M_w	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
MS	Massenspektrometrie
nm	Nanometer
NMP	Nitroxide-Mediated Polymerization (Nitroxidvermittelte Polymerisation)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanz)
oct	<i>Oktyl</i>
pm	Pikometer
Pa	Pascal
PAA	Polyacrylsäure
PB	Polybutadien
PDI	Polydispersität (M _w /M _n)
PI	Polyisopren
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	parts per million (Millionstel)
PEO	Polyethylenoxid
PS	Polystyrol
P4VP	Poly(4-vinylpyridin)
®	Registrierter Handelsname
RAFT	Reversible Additions-Fragmentierungs-Kettentransferpolymerisation
RI	Refraktiver Index
RPD	Röntgenpulverdiffraktometrie
σ	Standardabweichung
<i>s</i>-BuLi	<i>sec</i> -Butyllithium
s	Sekunden
SEC	Size Exclusion Chromatography (Größenausschlusschromatographie)
SEM	Scanning Electron Microscopy (Rasterelektronenmikroskopie)

SET	Single Electron Transfer (Einelektronentransfer)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
<i>tert</i>-BuLi	<i>tert</i> -Buyllithium
T_g	Glasübergangstemperatur (onset)
T_m	Schmelztemperatur
TFA	Trifluoressigsäure
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TUFT	Tubes by Fiber Templates (Röhren durch Fasertemplate)
UV/Vis	Ultraviolett/Sichtbares Spektrum
WASTE	Wetting Assisted Templating (Templatverfahren durch Benetzung)
wt-%	Gewichtsprozent
ω	Endständige Polymerfunktionalisierung (Terminierungsseite)

1. Einleitung

1.1 Motivation

Die Polymerchemie ist bekanntermaßen einer der Hauptpfeiler der modernen Chemie und der Einsatz von Polymeren ist nicht mehr aus dem Alltag wegzudenken. Dies wird besonders verdeutlicht, wenn die Weltjahresproduktion an Kunststoffen von 245 Millionen Tonnen betrachtet wird.¹ Die in naher Zukunft abzusehende Rohstoffknappheit und stetig hinzukommende neue Einsatzgebiete machen es notwendig, Polymere ständig weiterzuentwickeln, alte Eigenschaften zu verbessern und neue Eigenschaften zu implementieren.

Hier kann die Nanotechnologie wichtige neue Impulse geben. Die Nanopartikel als Unterordnung der Nanotechnologie sind bereits seit Jahrhunderten wegen ihrer einmaligen Eigenschaften im Einsatz, beispielsweise wurden Goldnanopartikel (wenn auch unwissentlich) bereits von den alten Römern zum Einfärben von Glas verwendet. Erst Faraday konnte 1850 einige der besonderen Eigenschaften der Nanopartikel auf die geringe Partikelgröße zurückführen.² Die bedeutendsten Beiträge auf dem Gebiet der Nanopartikel wurden aber erst nach 1994 geleistet, nachdem BRUST und SCHIFFRIN ihre Zweiphasensynthese von dodecanthiolstabilisierten Goldnanopartikeln veröffentlichten.³

Metallnanopartikel aus Silber und Gold finden bereits heutzutage Anwendung, was hauptsächlich durch ihre optischen Eigenschaften wie Plasmonenresonanzabsorption, Fluoreszenzquenchung, Fluoreszenzverstärkung und Raman-Verstärkung begründet ist.^{2, 4} Nanopartikel aus anderen Metallen wie Palladium werden wegen ihrer extrem großen spezifischen Oberfläche als Katalysatoren eingesetzt,⁵ während magnetische Nanopartikel Eigenschaften wie Superparamagnetismus zeigen und daher beispielsweise als Ferrofluid für magnetische Dichtungen Verwendung finden.⁶

Bei Metallnanopartikeln mit Größen zwischen 1 und 50 Nanometer wird bereits eine Skalierung erreicht, die von Makromolekülen abgedeckt wird.⁷ Es ist daher anzunehmen, dass bei der Kombination von Metallnanopartikeln und polymeren Materialien neue Wechselwirkungen auftreten, neue Hybridmaterialien erzeugt werden können und altbekannte Charakterisierungsmethoden auf neue Strukturen angewandt werden können. Dadurch ergibt sich, dass das überlappende Thema der Metallnanopartikel-Polymer-Hybridmaterialien größer und komplexer als die Summe seiner Teile ist.

Diese Hybridmaterialien waren bereits Gegenstand intensiver Forschung, da sie Lösungen für anwendungsspezifische Probleme geben, die anders nicht oder kaum realisierbar sind.

Metallnanopartikel konnten bereits erfolgreich mit Polymeren kombiniert werden, um beispielsweise Hybridgele für die gezielte Wirkstofffreisetzung,⁸ Kontrastmittel für medizinische Anwendungen,⁹ katalytisch aktive Polymermembranen¹⁰ oder Materialien mit antibakteriellen oder verbesserten mechanischen Eigenschaften zu erzeugen.¹¹

Dies zeigt auf, dass der mögliche Einsatz von Hybridmaterialien sehr breit gefächert ist, aber immer noch viel Forschungsbedarf existiert. Dies hat auch die Forschungsgemeinschaft realisiert, was sich anhand der rasant steigenden Anzahl der Publikationen mit den Themen „nanoparticle“ und „polymer“ verdeutlichen lässt (Abbildung 1).¹²

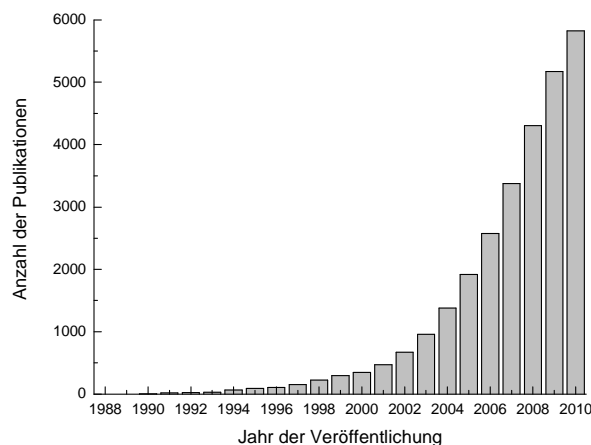


Abbildung 1: Veröffentlichungen mit den Themen "nanoparticle*" und "polymer*", nach Publikationsjahr aufgetragen¹²

Die meisten Arbeiten auf dem Gebiet dieser Hybridmaterialien wurden bislang hauptsächlich in Hinblick auf die Metallnanopartikel angefertigt, der Effekt von inkorporierten Nanopartikeln auf das Matrixpolymer ist bislang nur in geringem Maße erforscht. Hier ist die polymerorientierte Synthese und Eigenschaftsuntersuchung ein viel versprechendes Gebiet, um wertvolles Grundlagenwissen zu erlangen und Materialien mit neuen Eigenschaftskombinationen zu erhalten. Dies kann zudem zur Entwicklung nanopartikelbasierter Additive für Standardpolymere beitragen, mit denen sich die Eigenschaften von Metallnanopartikeln sehr kostengünstig mit denen des Matrixpolymers kombinieren ließen, ohne dass Verarbeitungsprozesse verändert werden müssten.

1.2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung

Im Rahmen dieses Unterkapitels werden Grundlagen über die bearbeiteten Themen vorgestellt, um so eine Einordnung der vorliegenden Arbeiten in den Kontext der Literatur zu ermöglichen.

1.2.1 Endfunktionalisierung von Polymeren

Die Endfunktionalisierung von Polymeren ist von großer industrieller Bedeutung, da die so hergestellten Telechele und Makromonomere wichtige Bausteine für Blockcopolymerstrukturen und Netzwerkstrukturen darstellen. Eine funktionelle Endgruppe wird allgemein definiert als ein endständiger Teil des Makromoleküls, der selektiv für Reaktionen nutzbar ist.

Obwohl das SCHULZ-FLORY-Theorem aussagt, dass die Reaktivität des Kettenendes unabhängig von der Länge der Kette ist,¹³ so ist dies nicht immer auf Makromonomere und Telechele übertragbar. Daher werden meist nur endfunktionalisierte Oligomere oder kurze Polymere in der Literatur beschrieben.

Die selektive Endfunktionalisierung von Polymeren ist prinzipiell über mehrere Methoden möglich. Bei den zwei am meisten angewendeten Methoden wird die funktionelle Gruppe mit dem Initiator eingeführt oder die Polymerisation wird mit einem Reagenz terminiert, welche eine funktionelle Gruppe enthält. Diese Methoden lassen sich auch kombinieren, um (hetero-)difunktionelle Polymere zu erzeugen.¹⁴

Bei Kettenwachstumsreaktionen wie der freien radikalischen Polymerisation lassen sich funktionelle Gruppen sehr einfach durch Verwendung eines funktionellen Initiators einbringen. Beispielsweise führt die Verwendung von 4,4'-Azobis(4-cyano-valeriansäure) in der Polymerisation von Styrol zu Polystyrol mit einer α -ständigen Carbonsäuregruppe.¹⁵ Es gibt eine große Bandbreite an funktionellen Azo-Initiatoren, weshalb recht einfach Amingruppen, Hydroxygruppen, perfluorierte Gruppen oder auch Polymere α -ständig eingeführt werden können. Gleiches gilt für die peroxidbasierten Initiatoren. Einige kommerziell erhältliche funktionelle Azo-Initiatoren sind in Abbildung 2 dargestellt.¹⁶

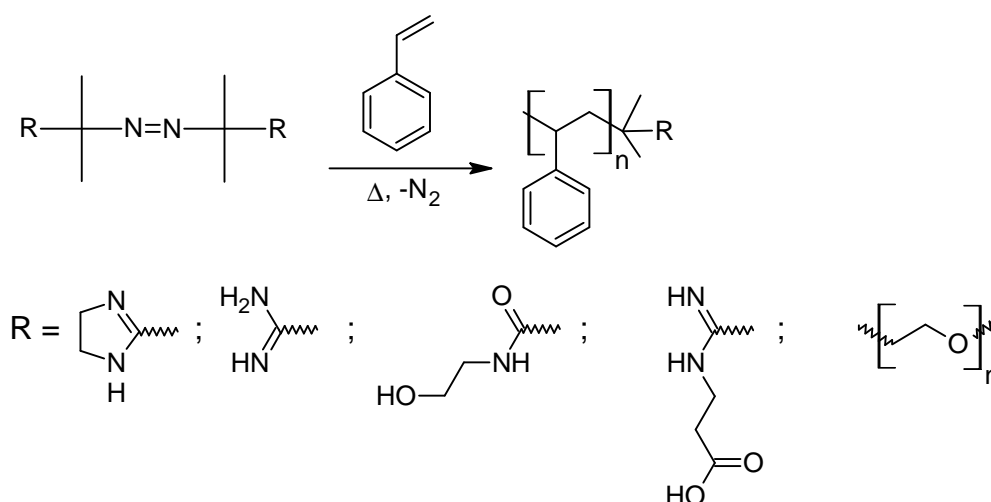


Abbildung 2: Einige kommerziell erhältliche Azo-Initiatoren und ihr Einsatz am Beispiel einer radikalischen Styrol-Polymerisation (Firma WAKO, Japan).¹⁶

Auch die Abbruchreaktionen der freien radikalischen Polymerisation können verwendet werden, um Kettenenden selektiv zu funktionalisieren. Bei Disproportionierung wird immer eine endständige Doppelbindung erzeugt, die sich für weitere Reaktionen verwenden lässt.¹⁷

Rekombinationen lassen sich zur Synthese difunktioneller Polymerketten nutzen, beispielsweise zur Synthese von α,ω -Dicarboxy-Polystyrol über die „Dead End Polymerization“, die Rekombinationen begünstigt.¹⁸ Zudem ist es möglich, durch Überträger wie funktionelle Thiole Endgruppen einzuführen, allerdings mit niedriger Selektivität.¹⁹

Bei der Initiierung mit einem Wasserstoffperoxid-Redoxinitiatorsystem wie $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+/3+}$ ist ein Hydroxy-Radikal die initiiierende Spezies, wodurch jede initiierte Kette automatisch eine α -ständige Hydroxygruppe trägt.²⁰

Bei kontrollierten radikalischen Polymerisationen wie ATRP, NMP oder RAFT lassen sich ebenfalls funktionelle Gruppen über den Initiator einbringen. Gerade bei der ATRP ist eine große Bandbreite an Initiatoren möglich, da dafür sehr viele organische Bromide und Chloride in Frage kommen.²¹ Die am weitesten verbreiteten funktionellen Initiatoren basieren dabei auf 2-Brom-Isobuttersäure und seinen Derivaten, aber auch Phenylbromid-Derivate werden oft eingesetzt (Abbildung 3).²² Diese sind meist kommerziell erhältlich und lassen sich verwenden, um beispielsweise α -ständige Carbonsäure-, Alkohol-, Amin-, Thiol-, Alkin- oder Methylcoumaringruppen einzubauen.²³

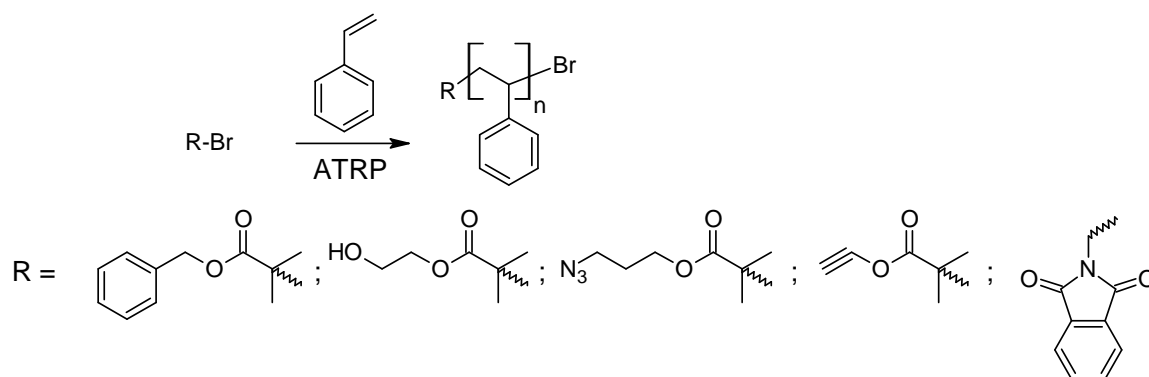


Abbildung 3: ATRP von Styrol initiiert durch einige ausgewählte funktionelle Bromidverbindungen.²²

Zudem erlaubt die inverse ATRP genauso wie RAFT und NMP den Einsatz von funktionellen Azo-Initiatoren, wie es bereits von der freien radikalischen Polymerisation bekannt ist.²⁴ Bei diesen Polymerisationsmethoden lassen sich zudem sehr einfach beide Kettenenden funktionell ausrüsten, da die schlafende Radikalspezies ebenfalls eine Funktionalisierung tragen kann oder eine selektive Terminierung möglich ist. Im Beispiel der ATRP von Styrol mit PMDETA/Cu(I)Br ist daher das ω -Kettenende immer bromid-funktionalisiert, dies kann über nucleophile Substitution in andere Gruppen wie Azide überführt werden.²⁵

Bei NMP führt beispielsweise die Zugabe von Maleinsäureanhydrid zum Einbau von exakt einem Molekül am Kettenende, das für weiterführende Reaktionen zur Verfügung steht.²⁶ Bei der RAFT sind ebenfalls beide Enden durch geschickte Wahl des RAFT-Reagenzes direkt funktionalisierbar.²⁷

Auch die ionischen Polymerisationen wie die lebende anionische Polymerisation können zur Endfunktionalisierung von Polymeren genutzt werden. Wie bei den radikalischen Polymerisationen lässt sich ein funktioneller Initiator verwenden, der wegen der Empfindlichkeit vieler anionischer Polymerisationen und der Verwendung von Lithiumorganyle als Initiatoren jedoch meist geschützt werden muss. Beispielsweise werden Lithiumorganyle mit Silylethergruppen in der Polymerisation von Polystyrol dazu verwendet, um nach Polymerisation und saurer Entschützung α -ständige Hydroxygruppe zu ergeben.²⁸ Auch geschützte Amine sind bekannt.²⁹

Deutlich einfach ist die Funktionalisierung durch Terminierung zu erreichen. Da die lebenden Kettenenden vor allem bei der anionischen Polymerisation von Isopren, Butadien, Styrol, MMA und ihren Derivaten sehr reaktiv sind, lassen sich über den Mechanismus der nucleophilen Addition oder der nucleophilen Substitution eine große Bandbreite an funktionellen Gruppen einführen.³⁰ Beispielsweise führen bei entsprechend reaktiven

Kettenenden Thiirane zu Thiolaten, Epoxide zu Alkoholaten und Kohlenstoffdioxid zu Carboxylaten. Nucleophile Substitutionsreaktionen an organischen Halogeniden machen ebenfalls ein weites Spektrum an funktionellen Gruppen zugänglich (Abbildung 4).

Verwendung von geschützten Gruppen wie trimethylsilylgeschützten Alkynylchloriden erweitert die Möglichkeiten auf diesem Gebiet, es sind nach Entschützung je nach Terminierungsreagenz daher auch Alkine, Amine oder Aldehyde zugänglich.³¹

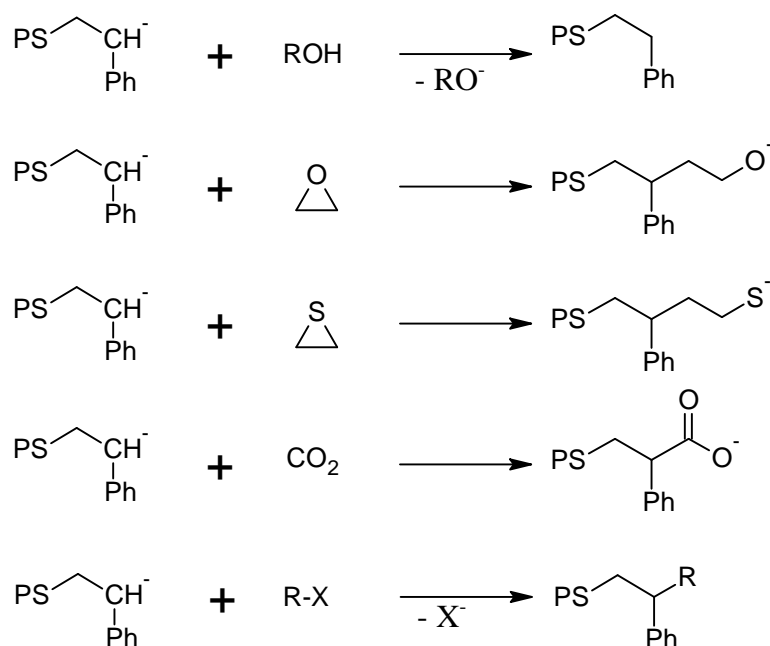


Abbildung 4: Mögliche Abbruchreaktionen für die anionische Polymerisation, um funktionelle Endgruppen zu erhalten.

Bei ringöffnenden (pseudo-)anionischen Polymerisationen wie der Herstellung von Polydimethylsiloxan, Polyethylenoxid oder Poly(ϵ -caprolacton) trägt das aktive Kettenende bereits eine Funktionalisierung, in den drei genannten Beispielen ist dies eine Hydroxy-Funktionalisierung.³²

Für Polyinsertionsreaktionen wie der ringöffnenden Metathesepolymerisation gilt das gleiche wie für die ionischen Polymerisationen, allerdings erfordern die komplexen Mechanismen meist aufwendigere Methoden. Mit einem funktionellen Initiator, einem funktionellen Terminierungsreagenz oder mit einem Kettentransferreagenz lassen sich jedoch sehr viele funktionelle Endgruppen erzeugen.³³

Auch Stufenwachstumsreaktionen wie die Polykondensation und Polyaddition erlauben eine Endfunktionalisierung.³⁴ Beispielsweise trägt ein A-B-Polymer wie Poly(hydroxybuttersäure) grundsätzlich eine Endgruppe A und eine Endgruppe B, in diesem Fall eine Alkoholat-

Endgruppe und eine Carbonsäure-Endgruppe. Ähnliches gilt für ein A-A-Polymer wie Poly(ethylenglykol), beide Kettenenden sind hydroxy-funktionalisiert. Bei einem A-A/B-B-Polymer wie Nylon-6,6 lässt sich die Endgruppenfunktionalisierung des Polymers über die Zusammensetzung des Monomergemisches bestimmen. Ein Überschuss von einem Monomer führt zur Terminierung mit dem entsprechenden Monomer. Beispielsweise würde bei der Synthese von Nylon-6,6 ein signifikanter Überschuss an Adipinsäure zu einer Di-Endfunktionalisierung mit Carbonsäuren führen. Polyaddition und Polykondensation lassen sich auch mit anderen funktionellen Gruppen terminieren, sofern sie nur eine einzige polymerisierbare Gruppe tragen und damit nicht weiter wachsen können.³⁵ Diese drei Möglichkeiten sind anhand eines einfachen Polyester in Abbildung 5 dargestellt.

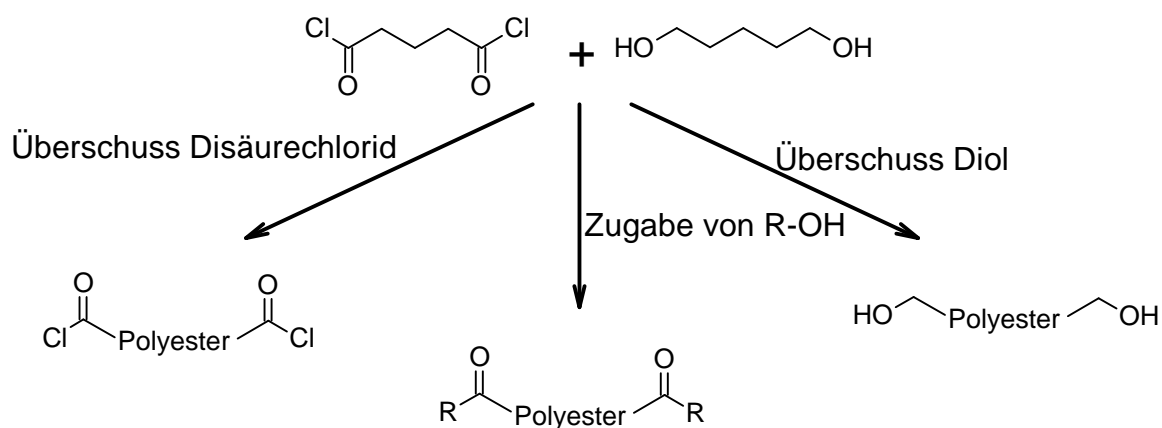


Abbildung 5: Synthese eines Polyesters aus Glutarsäurechlorid und Pentandiol führt zu unterschiedlichen Endfunktionalisierungen je nach Zusammensetzung des Monomergemisches (vollständiger Umsatz des im Überschuss vorliegenden Monomers wird vorausgesetzt.).

Ausgehend von Polymeren lassen sich ebenfalls gezielt Endgruppen einführen. Der oxidative Abbau von Polybutadien mit Ozon führt zu Oligomeren mit Hydroxy-Endgruppen. Die Umesterung von Polyestern kann ebenfalls dazu genutzt werden, um endfunktionalisierte Oligomere zu erhalten. Allerdings ist in diesen Fällen kaum eine Kontrolle über das Molekulargewicht möglich.³⁶

1.2.2 Metallnanopartikel

Es existieren eine Vielzahl von Polymer-, Nichtmetall-, Halbmetall- und Metallnanopartikeln, die teilweise schon seit Jahren Anwendung finden. Hier wird der Fokus auf Metallnanopartikel gelegt. Diese sind im Allgemeinen bereits sehr gut charakterisiert und lassen sich mit hoher Morphologiekontrolle herstellen. Insbesondere Goldnanopartikel haben

sich wegen den außergewöhnlichen Eigenschaften, einfachen Synthesen und hohen Stabilitäten als die „Arbeitspferde“ in der Nanopartikelforschung herauskristallisiert.²

Metallnanopartikel lassen sich prinzipiell über zwei verschiedene Methoden herstellen, dem „Top Down“-Verfahren und dem „Bottom Up“-Verfahren.

Bei dem „Top Down“-Verfahren werden makroskopische Proben zerkleinert, um so nanopartikuläre Strukturen zu erzeugen. Ein Beispiel für dieses Verfahren ist das mechanische Zermahlen von Material oder die Laserablation, bei der mit einem Laser nanoskalige Partikel aus einem makroskopischen Target herausgelöst werden (Abbildung 6). Dieses „Top Down“-Verfahren ermöglicht generell keine genaue Größenkontrolle, zeigen wenig Durchsatz und die erzeugten Partikel sind selten kleiner als 50 nm.³⁷ Mit dieser Methode verwandt sind Templatverfahren und Lithographieverfahren, die jedoch kaum unter 100 nm Strukturgröße erreichen können.³⁸

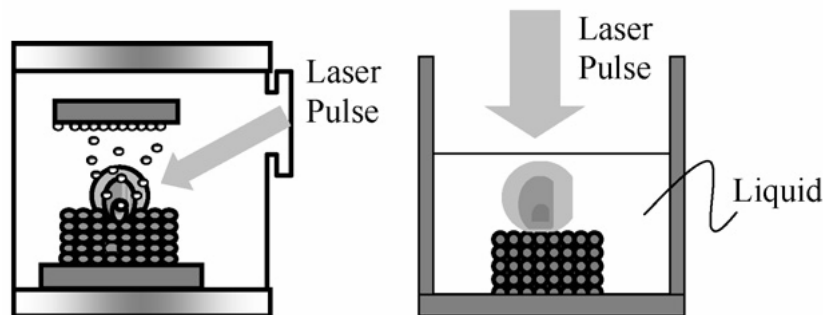


Abbildung 6: Methode der Laserablation mit Target in der Gasphase ähnlich der CVD (links) und in Lösung, was zu dispergierten Partikeln führt (rechts). Bild von D. KIM.³⁷

Beim „Bottom Up“-Verfahren wird ein (meist gelöster) Metall-Precursor zersetzt, um so Metallatome freizusetzen, die wiederum zu Nanopartikeln aggregieren können. Ein Beispiel für dieses Verfahren ist die TURKEVICH-Methode von 1951, bei der Tetrachlorgoldsäure durch Natriumcitrat reduziert wird und sich sphärische Goldnanopartikel mit 10-50 nm Durchmesser in sehr enger Größenverteilung bilden.³⁹

Gerade bei Metallnanopartikeln ist die Stabilisierung entscheidend. Metallnanopartikel besitzen wegen ihrer immensen Oberflächenenergie den Drang, zu möglichst großen Partikeln zu agglomerieren und aggregieren, dies wird durch Stabilisatoren verhindert. Im Fall von Goldnanopartikeln werden wegen der hohen Thiophilie der Partikel meist Thiole eingesetzt, die sehr gut über den Schwefel an die Oberfläche koordinieren.⁴⁰ Durch die sterische Abschirmung verhindern sie, dass zwei Goldnanopartikel sich berühren und so irreversibel agglomerieren können. Auch Phosphine, Alkohole, Amine oder Pyridine sind als Stabilisatoren bekannt.^{39, 41-44} Für Silber gilt ähnliches.⁴ Der Stabilisator muss jedoch immer

auf das betreffende Metall abgestimmt werden. Bei weniger thiophilen Metalle wie Eisen oder Platin werden daher meist Alkohole oder Carbonsäuren eingesetzt.⁴⁵

Nanopartikel können jedoch wegen Oberflächenladungen auch ohne Stabilisatoren über einen gewissen Zeitraum in Dispersion stabil sein.⁴⁶ Zudem ist es möglich, Nanopartikel in einer Matrix zu fixieren und so eine Agglomeration zu verhindern. Ein Beispiel dafür wären Silbernanopartikel in einer Polymermatrix.⁴⁷

Nanopartikel können auf Grund ihrer Größe Eigenschaften zeigen, die bei anderen Materialien kaum oder nicht anzutreffen sind. Als einfachstes Beispiel sei die Erniedrigung der Schmelztemperatur genannt. Goldnanopartikel unter 3 nm Durchmesser können bereits bei Temperaturen deutlich unter 500 °C schmelzen.⁴⁸ Entsprechend kleine magnetische Metallnanopartikel können einen Effekt namens Superparamagnetismus zeigen. Diese Partikel bestehen aus nur einem einzigen Weiss'schen Bezirk, dessen Umpolungsenergie mit der Größe des Bezirks abnimmt. Bei Nanopartikeln ist es daher möglich, dass die Umpolungsenergie von der thermischen Energie der Umgebung erreicht wird, die Partikel also keine magnetische Ordnung beibehalten können. Dies ist beispielsweise für medizinische Anwendung von Bedeutung. Metallpartikel können mit Wirkstoffen beladen und per Magnetfeld zu Tumoren transportiert werden. Jedoch neigen superparamagnetische Nanopartikel im Gegensatz zu ferromagnetischen Partikeln deutlich weniger zur Aggregation und damit zu unerwünschten Nebenwirkungen, da die Aggregation durch eine magnetische Ordnung begünstigt wird.⁴⁹

Die größte Bedeutung wird den optischen Eigenschaften von Metallnanopartikeln zugemessen. Metallnanopartikel können eine Plasmonenresonanz zeigen. Ein Plasmon ist das Quasiteilchen der Ladungsdichteschwankung eines Elektronengases (Abbildung 7).⁵⁰

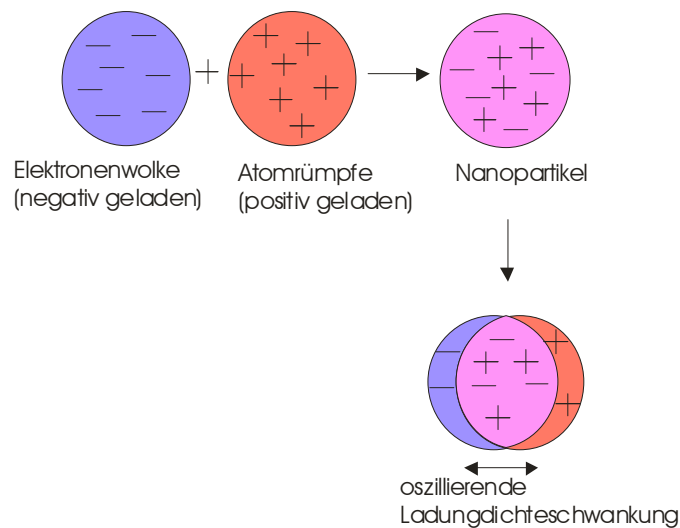


Abbildung 7: Darstellung des Elektronengasmodells als Beschreibung der Plasmonenresonanzabsorption. Die positiv geladenen Atomrümpfe werden als fest angesehen, während das Elektronengas oszilliert. Daraus resultiert ein starkes Dipolwechselfeld.⁵⁰

Die Resonanzabsorption der Plasmonen kann für die Metalle Kupfer, Silber und Gold im sichtbaren Bereich liegen. Da die Plasmonenresonanzabsorption aus einer immens großen Dipolwechselwirkung folgt, sind die Absorptionsquerschnitte extrem groß. Die Plasmonresonanzabsorption eines Silbrenanopartikels wird als die stärkste natürliche Wechselwirkung mit einem Photon überhaupt angesehen.⁴

Aus der Plasmonresonanzabsorption der Metallnanopartikel folgen auch andere optische Eigenschaften, die bereits zu Applikationen geführt haben. Beispielsweise ist es möglich, durch die Wechselwirkung mit den Plasmonen von Gold eine immens hohe Verstärkung bei der Ramanabsorption zu erzeugen. Dies ist als „surface enhanced raman spectroscopy“ bekannt. Die Verstärkung kann so stark sein, dass einzelne Moleküle nachgewiesen werden können.⁵¹ Außerdem können Goldnanopartikel als hocheffektive Fluoreszenzquencher und Fluoreszenzverstärker eingesetzt werden, was bereits zu Anwendungen in der Biosensorik geführt hat.⁵²

Des Weiteren zeigen Halbleitermetallnanopartikel eine Bandlücke, die direkt von der Größe der Nanopartikel abhängig ist. Damit zeigt die Farbe dieser „Quantenpunkte“ eine direkte Größenabhängigkeit, dies ist sehr deutlich bei Cadmiumselenid-Nanopartikeln zu sehen.⁵³

Nanopartikel können wegen ihrer immensen spezifischen Oberfläche katalytische Aktivität zeigen, auch wenn diese beim makroskopischen Material nicht auftritt. Beispielsweise werden Goldnanopartikel eingesetzt, um Silylierungen, Oxidation von Kohlenmonoxid und Redoxreaktionen im Allgemeinen zu katalysieren, während makroskopisches Gold

bekanntermaßen nahezu inert ist.⁴⁸ Aber auch andere Metallnanopartikel wie Palladiumnanopartikel zeigen eine erheblich gesteigerte katalytische Aktivität im Nanomaßstab.⁵ Dies resultiert daraus, dass die Adsorption von Substraten meist an Defektstellen des Kristallgitters stattfindet. Je kleiner die Partikel sind, umso größer ist die Zahl der Defektstellen pro Gewichtseinheit.

Die Morphologie hat ebenfalls beträchtlichen Einfluss auf die Eigenschaften von Nanopartikeln. Dies lässt sich am besten an den optischen Eigenschaften erkennen, da die zu Grunde liegende Plasmonenresonanzabsorption direkt von der Morphologie abhängt. So erscheinen sphärische Silbernanopartikel gelb-braun, während Nanoprismen je nach Dimension das komplette Farbspektrum von orange über rot und blau nach violett abdecken können. Dieser Zusammenhang zwischen Plasmonenresonanzabsorption und Morphologie ist in der MIE-Theorie von 1908 sehr gut beschrieben. Da sehr viele Morphologien von Nanostäbchen über Nanokuben bis hin zu Nanohohlkugeln möglich sind, lassen sich auch eine Vielzahl an optischen Eigenschaften einstellen.^{4, 54} Beispielsweise können Goldnanosterne dazu benutzt werden, um mit polarisiertem Licht einzelne Spitzen selektiv anzusteuern, was ebenfalls für spektroskopische und sensorische Anwendungen interessant ist.⁵⁵ Goldnanostäbchen zeigen an ihren Spitzen eine deutlich erhöhte Ramanverstärkung. Dies kann auch mit der bekannten Verstärkung durch Überlappung kombiniert werden, um zwischen zwei sich fast berührenden Goldnanostäbchenspitzen eine extreme Raman-Verstärkung zu erzeugen.⁵⁶

1.2.3 Polymer/Metallnanopartikel-Hybridmaterialien

Metallnanopartikel wurden bereits mit Polymeren kombiniert und in Polymere inkorporiert, um neue Hybridmaterialien zu erhalten. Die einfachste Methode orientiert sich an der Reduktion von Metallsalzen in Lösung. Dazu wird ein Polymer mit polaren Gruppen wie beispielsweise Poly(4-Vinylpyridin) mit einer wässrigen Metallsalzlösung getränkt und so das Metallsalz in das Polymer inkorporiert. Nach Reduktion entstehen Metallnanopartikel, die sterisch durch die Polymermatrix gegen Agglomeration stabilisiert sind.

Diese Methode wurde dazu benutzt, um Goldnanopartikel gezielt in die Poly(4-Vinylpyridin)-Lamellen eines entmischten PS-P(4VP)-Blockcopolymers einzulagern.⁵⁷ Ähnliche Methoden wurden verwendet, um antibakteriell wirkende Silbernanopartikel auf Polyurethanen anzubringen und so antibakterielle Filter zu erzeugen. Die Silbernanopartikel wurden über die Urethangruppen koordinativ an der Oberfläche gehalten.⁵⁸

Die Entstehung von Metallnanopartikeln in einem Polymer kann auch thermisch herbeigeführt werden, beispielsweise bei Eisenpentacarbonyl als Precursor für Eisennanopartikel.⁵⁹ Ein ähnliches Verfahren wurde dazu benutzt, um Polystyrol mit Silbernanopartikeln zu beladen. Dabei wurde Silber(I)dodecanthiolat mit Polystyrol verblendet. Durch Erhitzen entstanden dodecanthiolstabilisierte Silbernanopartikel in einer Polystyrolmatrix, deren Gehalt jedoch durch die Löslichkeit des Silbersalzes im Polymer begrenzt war.⁶⁰

Nanopartikel lassen sich mit Stabilisatoren umhüllen, die als Initiatoren oder Katalysatoren für Polymerisationen wirken können. Beispielsweise wurden Goldnanopartikel mit einem ATRP-Initiator stabilisiert, was nach Polymerisation zu polymerumhüllten Goldnanopartikeln führte. Diese Methode ist auch als „graft from“-Synthese bekannt.⁶¹

Als „graft to“-Synthese wird das Aufbringen eines (stabilisierenden) Polymers auf einem Nanopartikel bezeichnet. Die einfachste Methode ist die Verwendung von ω -mercapto-funktionalisierten Polymeren als Stabilisatoren für Edelmetallnanopartikel. Diese Methode wurde dazu verwendet, um polymerstabilisierte Goldnanopartikel herzustellen, die verträglich zur Polystyrolmatrix waren.⁶²

Diese Synthese lässt sich auch mit Blockcopolymeren durchführen, bei denen ein Block an den Nanopartikel koordinieren kann. Beispielsweise wurde PS-block-P(4VP) als Stabilisator für Palladiumnanopartikel verwendet. Diese zeigten eine mizellare Struktur, bei der die Palladiumnanopartikel im P(4VP)-Kern inkorporiert wurden. Das Material besaß eine hohe katalytische Aktivität bei Reaktionen vom Heck-Typ und war auf Grund der Polymerhülle sehr stabil.⁵

Die inkorporierten Nanopartikel können auch als Vernetzer für Polymere verwendet werden. Beispielsweise kann Polyvinylalkohol mit Goldnanopartikeln vernetzt werden, was zur Gelbildung in Wasser führt.⁶³

Einige polymertypische Analysemethoden wurden bereits auf Metallnanopartikel und Hybridmaterialien angewandt. Metallnanopartikel wurden bereits mit Hilfe von chromatographischen Methoden wie der SEC untersucht, allerdings wurde der Fokus hauptsächlich auf wässrige Systeme gelegt. Hier war es wegen des stark unterschiedlichen hydrodynamischen Radius möglich, Goldnanopartikel mit unterschiedlichen Morphologien separat voneinander zu detektieren und Aussagen über Größenverteilungen zu treffen.⁶⁴

Der Einfluss von Nanopartikeln auf die Glasübergangstemperatur des Matrixpolymers konnte ebenfalls charakterisiert werden. Hier sind „constraint“-Effekte zu beobachten, die in den meisten Fällen zur Erhöhung der Glasübergangstemperatur führen.⁶⁵

Dagegen ist der Einfluss von inkorporierten Metallnanopartikeln auf die mechanischen Eigenschaften des Matrixpolymers bislang kaum untersucht worden.

1.2.4 Monofunktionalisierte Nanopartikel

Die Monofunktionalisierung von (Metall-)Nanopartikeln ist sehr komplex, allerdings erlaubt sie vor allem im Biosensorikbereich enorme Applikationsmöglichkeiten. Monofunktionalisierte Goldnanopartikel könnten mit Proteinen ausgerüstet werden und so als Kontrastmittel dienen, mit denen sich indirekt über spektroskopische Methoden ein einzelnes Protein nachweisen ließe.⁶⁶

Es sind bereits einige Methoden literaturbekannt, um monofunktionalisierte Nanopartikel zu erhalten. Eine der Synthesen basiert auf der Festphasenmethode der Proteinchemie und erlaubt es, Goldnanopartikel mit einer einzigen Carbonsäuregruppe auszurüsten. Die Ausbeuten und Reinheiten sind jedoch relativ gering.⁶⁷

Bei einer weiteren Methode wird durch die Reaktionsparameter herbeigeführt, dass jeder Nanopartikel von einer (funktionalisierten) stabilisierenden Polymerkette umgeben wird und so monofunktionalisiert ist.⁶⁸ Meist ist jedoch bei diesen Methoden noch notwendig, dass eine chromatographische Aufreinigung stattfindet, da die Monofunktionalisierung bei Weitem nicht quantitativ ist.

Die chromatographische Aufreinigung kann auch direkt dazu verwendet werden, um Partikel mit einer einzigen funktionellen Gruppe zu isolieren. Beispielsweise wurden so Goldnanopartikel isoliert, die an exakt einen DNA-Strang koordiniert sind.⁶⁹

Ein viel versprechendes Verfahren zur Monofunktionalisierung ist die Oberflächenpolymerisation.⁷⁰ Ähnlich wie bei einer Emulsionspolymerisation führt die geringe Zerfallsrate des Azo-Initiators und die schnelle Polymerisation dazu, dass polymerisierbare Partikel wie 4-Vinylthiophenol-stabilisierte Goldnanopartikel durch exakt einen Initiator polymerisiert werden. Durch geschickte Reaktionsführung kann dafür gesorgt werden, dass zwei Partikel nicht miteinander polymerisieren. Durch Verwendung eines funktionellen Azo-Initiators lässt sich eine einzelne funktionelle Gruppe auf einem Nanopartikel anbringen. Diese Methode hat jedoch den Nachteil, dass der Nachweis der Monofunktionalisierung bislang sehr ungenau und eher qualitativer Natur ist und daher tiefer gehender Analysen bedarf.

1.3 Zielsetzung und Konzept

Grundlegendes Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von neuen Metallnanopartikel-Polymer-Konjugaten, die Untersuchung ihrer Eigenschaften und die Entwicklung neuer Charakterisierungsmethoden. Dabei wird das Augenmerk darauf gelegt, das Gebiet von der Seite der Polymerchemie ausgehend zu behandeln. Es sollen neue polymere Materialien entwickelt werden, die die Vorteile von Metallnanopartikeln wie beispielsweise optische Eigenschaften inkorporieren, ohne die positiven Eigenschaften des Polymers wie leichte Verarbeitbarkeit und Löslichkeit zu verlieren.

Dies soll dadurch erreicht werden, indem endfunktionalisierte Polymere zur Stabilisierung verwendet werden. Diese sind über verschiedene Methoden einfach zugänglich, mit hoher Kontrolle zu synthetisieren und daher ideal, um die Charakterisierung neuer Materialsysteme zu erleichtern. Zudem ist davon auszugehen, dass die koordinative Bindung der Endgruppe zu einem Nanopartikel die Eigenschaften des Polymers selbst hinsichtlich Stabilität, Verarbeitbarkeit und Löslichkeit nicht wesentlich negativ beeinflusst.

Dabei sollen die Arbeiten ausgehend von vorherigen Ergebnissen aus der Arbeitsgruppe durchgeführt werden.⁷¹ Es wurden bereits Silbernanopartikel synthetisiert, die von endfunktionalisiertem Polystyrol stabilisiert wurden. Dabei konnte gezeigt werden, dass die resultierenden Partikel sehr stabil sind und nach dem verträglichen Verblenden mit industriellem Polystyrol ein antibakterielles Polymer ergeben, welches eine hohe Langzeitstabilität in Dispersion und als Film zeigt. Das Feld der möglichen Anwendungen soll davon ausgehend begutachtet werden.

Es wurden ebenfalls erste Analysen der Hybridmaterialien durch Gelpermeationschromatographie durchgeführt, die im Rahmen der vorliegenden Dissertation erweitert werden sollen. Die beschriebenen Synthese- und Charakterisierungsmethoden sollen auf andere Polymere und Metalle übertragen und so neue Eigenschaftskombinationen realisiert werden. Diese Hybridmaterialien sind viel versprechende Additive für industrielle Polymere und können zudem helfen, die Wechselwirkungen zwischen Metallnanopartikel und Stabilisator besser zu verstehen.

Als Erweiterung zu diesem Themengebiet soll die von KRÜGER ET. AL dargestellte Monofunktionalisierung von Goldnanopartikeln durch Oberflächenpolymerisation weiterentwickelt werden, indem sie mit endfunktionalisierten Polymeren kombiniert wird, um Nanopartikel mit einer definierten Anzahl von Polymerketten zu erzeugen.⁷⁰ Da die Methoden der Charakterisierung von monofunktionalisierten Nanopartikeln momentan sehr ungenau sind, ist die Funktionalisierung mit Polymerketten eine Möglichkeit, um chromatographische

Methoden wie Gelpermeationschromatographie auf diese Systeme anzuwenden. Zudem ergibt sich durch dieses Konzept die Möglichkeit, eine einzelne funktionelle Gruppe wie einen Farbstoff in einer genau definierten Entfernung zu einem Goldnanopartikel zu realisieren, wodurch quantenchemische Theorien von Wechselwirkungen zwischen Farbstoffen und Goldnanopartikel untersuchbar werden.

Fernziel dieses Themengebiets ist die Synthese einer „Nanobola“, einer Polymerkette, die an exakt zwei Goldnanopartikel gebunden ist. Diese bislang nicht bekannte Struktur einer beidseitig verankerten Polymerkette soll als Modellsystem dienen, um die Konformation von Polymerketten mit stark eingeschränkter Beweglichkeit zu untersuchen.

2. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden neue Polymer-Metallnanopartikel-Hybridmaterialien synthetisiert, neue Charakterisierungsmethoden entwickelt und eingesetzt und wichtige Grundlagen für fortführende Arbeiten gelegt.

Sphärische Silbernanopartikel mit 2-4 nm Durchmesser wurden mit thiol-endfunktionalisiertem Polystyrol mit Molekulargewichten zwischen 500 und 91.000 g/mol stabilisiert. Diese Synthese konnte in 100-Gramm-Mengen in nahezu quantitativer Ausbeute durchgeführt werden. Die resultierenden polymerstabilisierten Silbernanopartikel wurden mit üblichen polymeranalytischen Methoden charakterisiert. Zudem wurde die außerordentlich hohe morphologische und chemische Stabilität der Partikel in Dispersion und als Feststoff untersucht. Es war möglich, die Partikel mit konventionellem Polystyrol bei 190 °C zu co-extrudieren und zu verarbeiten, es resultierte eine sehr homogene Verteilung von Silbernanopartikeln in der Matrix.

Als Weiterentwicklung dieser Arbeiten wurden Palladiumnanopartikel mit Polystyrolhülle entwickelt, die über eine angebrachte 2,2'-bipyridyl-Endgruppe gebunden war. Überraschenderweise zeigten die Palladiumnanopartikel eine wurmartige Morphologie mit etwa 2 nm Durchmesser und 10 nm Länge. Diese „Nanowürmer“ waren stabil in Dispersion und in Schmelze und es konnte gezeigt werden, dass die Nanowürmer durch lineare Aggregation von sphärischen Palladiumnanopartikeln entstehen. Die Ergebnisse konnten mit α -mercapto-Polystyrol reproduziert werden und es wurden Nanowürmer mit 10 nm Durchmesser und bis zu 120 nm Länge erhalten.

Das Konzept der polymerstabilisierten Silbernanopartikel wurde auf difunktionelle Polymere übertragen, was zu nanopartikelvernetzten Materialien führte. α,ω -dimercapto-Polyisopren wurde erstmals mit hohem cis-Anteil von über 80 % und nahezu quantitativer Funktionalisierung und Ausbeute synthetisiert und durch in situ hergestellte Silbernanopartikel vernetzt. Diese Vernetzung führte zu einem schmelzbaren Elastomer, dessen mechanischen Eigenschaften stark von der Menge der inkorporierten Silbernanopartikel abhingen. Das E-Modul als direktes Resultat von Vernetzung stieg mit zunehmendem Anteil an Silbernanopartikeln an und erreichte ein Maximum, bevor es mit Nanopartikelüberschuss wieder stark absank. Diese Ergebnisse konnten durch Quellversuche verifiziert werden. Das Material war thermoplastisch und konnte reversibel bei Temperaturen über 90 °C per Heißpressen oder Extrusion verarbeitet werden. Die Prozedur der

Polymervernetzung durch Nanopartikel konnte erfolgreich auf verschiedene Metalle und endfunktionalisierte Polymere übertragen werden

Im letzten Teil der Arbeit wurde Methylcoumarin-endfunktionalisiertes Polystyrol über eine Oberflächenpolymerisationsreaktion auf einem Goldnanopartikel angebracht, um so „künstliche Moleküle“ zu realisieren.

Dazu wurde die neue Materialklasse der endfunktionalisierten Polymer-Azo-Initiatoren entwickelt und charakterisiert. Pro Partikel konnte exakt eine Methylcoumaringruppe mit Polystyrol als Spacer angebracht werden. Dies konnte durch eine neuentwickelte GPC-Methode bewiesen werden, bei der das gemessene Molekulargewicht eines Goldnanopartikels während der Messung um das Molekulargewicht exakt eines Polystyrolblocks anstieg.

3. Summary

In this dissertation, the results of the synthesis of new polymer-metal nanoparticle-hybrid materials, the development and employment of new characterization methods and important groundwork for future research are presented.

Spherical silver nanoparticles with a diameter of 2-4 nm were stabilized with thiol-endfunctionalized polystyrene with molecular weights between 500 and 91.000 g/mol. The synthesis could be scaled up to 100-gram batches with quantitative yield. The resulting polymer-stabilized silver nanoparticles were characterized with common polymer-analytical methods. In addition to that, the exceptionally high morphological and chemical stability of the particles in dispersion and in solid state was characterized. It was possible to co-extrude the particles with conventional polystyrene at 190 °C and to process the blend, resulting in a very homogenous distribution of silver nanoparticles in the polystyrene matrix.

As a development of these results, palladium nanoparticles with polystyrene shell were synthesized and characterized. The shell was attached over a 2,2'-bipyridyl-end group. Surprisingly, the resulting palladium nanoparticles showed a worm-shaped morphology with a diameter of about 2 nm and lengths of about 10 nm. These “nanoworms” were stable in dispersion and in melt and it was possible to show that the worm shape results from linear aggregation of spherical palladium nanoparticles. The results were transferred to α -mercapto-polystyrene and nanoworms with diameters of 10 nm and lengths of up to 120 nm were observed.

The concept of polymer-stabilized silver nanoparticles was transferred to telechelic polymers. This led to nanoparticle-crosslinked materials. α,ω -dimercapto-polyisoprene with high cis content of more than 80 % was synthesized with a near-quantitative degree of functionalization and yield and was crosslinked by in-situ synthesized silver nanoparticles. This crosslinking led to an elastomer, which mechanical properties were heavily dependent on the nanoparticle content. The *E*-module as a direct result of crosslinking increased with increasing amount of silver nanoparticles, reached a maximum at a level of nanoparticle saturation and dropped quickly with nanoparticle oversaturation. These results were verified by swelling experiments. The resulting material was thermoplastic and was processible reversibly at temperatures above 90 °C. The concept of nanoparticle-crosslinking of polymers was successfully transferred to other metals and other endfunctionalized polymers.

In the last part of the presented work, methylcoumarin-endfunctionalized polystyrene was attached to a gold nanoparticle by surface polymerization, resulting in an “artificial molecule”.

For this, the new material class of endfunctionalized polymer-azo-initiators was developed and characterized. Each particle was functionalized with exact one methylcoumarin group, attached via a single polystyrene chain as spacer. This was proven by a self-developed GPC-method. During synthesis, the measured molecular weight of a gold nanoparticle increased by the molecular weight of exactly one polystyrene block.

4. Kumulativer Teil der Dissertation

4.1 Stabilisierung von Silber- und Kupfernanopartikeln durch endfunktionalisierte Polymere und Untersuchung der resultierenden Hybridmaterialien

Der Inhalt dieses Kapitels ist veröffentlicht:

Stefan Bokern, Julia Getze, Seema Agarwal, Andreas Greiner, „Polymer grafted silver and copper nanoparticles with exceptional stability against aggregation by a high yield one-pot synthesis“, *Polymer* **2011**, 52 (4), 912-920.

doi: 10.1016/j.polymer.2010.12.031

4.1.1 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wird eine einfach durchzuführende Synthese vorgestellt, um Silbernanopartikel mit 2-4 nm Durchmesser und einer stabilisierenden Polystyrolhülle zu synthetisieren.

Die lebende anionische Polymerisation von Styrol wurde mit Ethylensulfid terminiert, dabei wurde ω -Mercapto-Polystyrol mit exakt einer Thiolgruppe pro Polymerkette erhalten. Dieses endfunktionalisierte Polymer war in der Lage, durch Koordination des Schwefels in situ erzeugte Silbernanopartikel zu stabilisieren (Abbildung 8). Es wurden funktionalisierte Polystyrole mit Molekulargewichten zwischen 500 und 91.000 g/mol synthetisiert und in verschiedenen Konzentrationen zur Stabilisierung von Silbernanopartikeln verwendet.

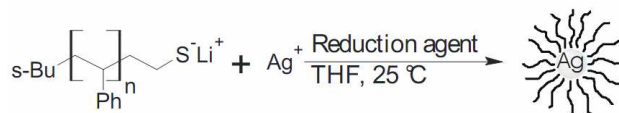


Abbildung 8: Schema zur Eintopfynthese von polymerstabilisierten Silbernanopartikeln.

Dabei wurden auch zwei verschiedene Synthesewege miteinander verglichen. Die Makroinitiatorroute basiert auf den Vorarbeiten von DR. JULIA SCHMIDT (GEB. GETZE) und verwendet zur Polymerisation von Styrol einen Makroinitiator. Dabei entstanden neben dem thiol-endfunktionalisierten Polystyrol auch Lithiumhydrid-Verbindungen, die bei Zugabe von

Silbertrifluoroacetat zur unaufbereiteten Lösung zur sofortigen Bildung von Silbernanopartikeln mit Durchmessern zwischen 2 und 4 nm führten.

Bei der Route der direkten Initiierung der Polymerisation mit *sec*-Butyllithium entstanden keine Lithiumhydride, daher führte die Zugabe von Silbertrifluoroacetat nicht zur Bildung von Nanopartikeln. Hier wurde Lithiumtriethylborhydrid (Superhydrid®) als homogenes Reduktionsmittel zugegeben, um Silbernanopartikel mit Durchmessern unter 3 nm zu erzeugen (Abbildung 9).

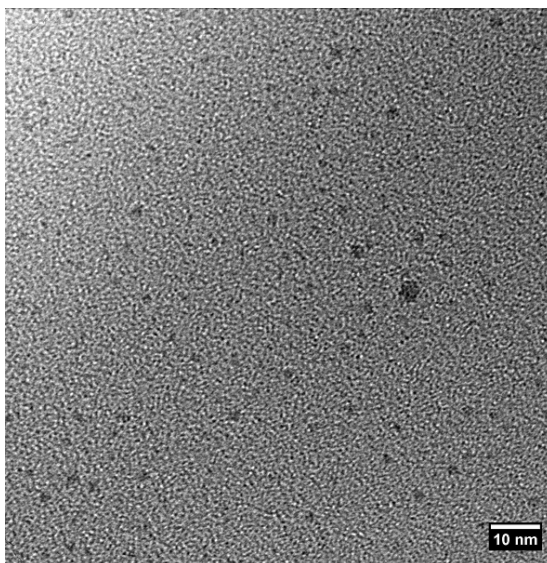


Abbildung 9: TEM-Aufnahme von hergestellten fein dispergierten Silbernanopartikeln mit Polystyrolhülle.

Der Vergleich beider Methoden ergab trotz der scheinbar nahezu identischen Ergebnisse signifikante Unterschiede. Die Makroinitiatorroute erlaubt im Gegensatz zur direkten Initiierung die Polymerisation von Styrol bei Raumtemperatur, was den Einsatz der Methode in einer Online-Synthese wie in einer Mikroreaktionsanlage ermöglicht. Dies ist darin begründet, dass die direkte Initiierung mit *sec*-Butyllithium in THF eine Reaktionstemperatur von -78 °C verlangt, da der Initiator bei höheren Temperaturen mit THF reagiert und keine Polymerisation mehr initiieren kann. Der Makroinitiator ist deutlich stabiler und erlaubt die Polymerisation von Styrol in THF daher auch bei Raumtemperatur. Zudem entstanden bei der Synthese des Makroinitiators auch Lithiumhydrid-Verbindungen, so ist für die Synthese von Silbernanopartikeln keine Zugabe von Reduktionsmitteln mehr notwendig.

Die direkte Initiierung mit *sec*-Butyllithium bot jedoch entscheidende Vorteile und ist daher in den meisten Fällen der Makroinitiator-Route vorzuziehen. Die Makroinitiatorroute erlaubte die Inkorporation von Silbernanopartikeln nur bis zu einer bestimmten Menge, da nur das bei der Makroinitiatorsynthese anfallende Reduktionsmittel verwendet wurde. Mehr Silbersalz führte zu Aggregation wegen Konkurrenz zwischen Silbernanopartikeln und Silberionen um

das stabilisierende Thiolat. Bei großen Mengen von Ag^+ ist das Thiolat als Silber(I)komplex gebunden und stand daher nicht mehr zur Stabilisierung von Nanopartikeln zur Verfügung. Zudem ist nicht auszuschließen, dass die Thiolate durch Silber(I) zu Disulfiden oxidiert wurden, die deutlich schlechter an Nanopartikel koordinieren.

Bei der direkten Initiierung mit folgender Lithiumtriethylborhydrid-Reduktion steht ein beliebig großer Reduktionsmittelüberschuss zur Verfügung, wodurch das Gleichgewicht zwischen Silberionen und Nanopartikeln deutlich in Richtung der Nanopartikel verschoben war und so die Nanopartikelausbeute deutlich gesteigert werden kann, was durch UV/Vis-Messungen und TGA-Messungen nachgewiesen werden konnte. Auch bei hohen Nanopartikel-Gewichtsanteilen neigten diese Partikel kaum zur Aggregation oder Agglomeration, was beispielsweise für optische Applikationen wünschenswert ist. Aus den Gründen der leichter zu kontrollierenden Polymersynthese und der höheren realisierbaren Nanopartikelmengen ist die direkte Initiierung daher vorzuziehen, zudem werden kleinere Nanopartikel erhalten.

Es konnten zudem polystyrol-stabilisierte Kupfernanoartikel synthetisiert werden, die ebenfalls eine hohe Stabilität gegenüber Aggregation und Agglomeration aufwiesen (Abbildung 10). Allerdings wurde beobachtet, dass die Partikel an Luft langsam mit der Zeit oxidieren.

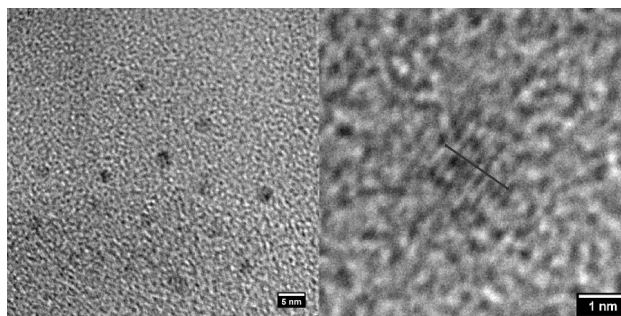


Abbildung 10: TEM-Aufnahme und HR-TEM-Aufnahme von polystyrolstabilisierten Kupfernanoartikeln.

In DSC-Messungen hat sich gezeigt, dass die Glasübergangstemperatur des Silber/Polystyrol-Hybridmaterials stark vom Nanopartikelgehalt abhing (Abbildung 11). Die Glasübergangstemperatur stieg an, da die Beweglichkeit der Ketten durch Koordination der Endgruppe an einen Nanopartikel eingeschränkt wurde. Dieser Effekt war erwartungsgemäß schwächer, je länger die Polymerkette und umso kleiner daher der Effekt der Endgruppe war.

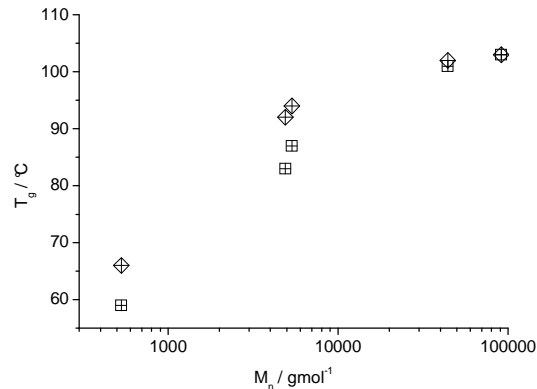


Abbildung 11: Glasübergangstemperatur von endfunktionalisiertem Polystyrol ohne (Kuben) und mit (Diamanten) Silbernanopartikeln.

Es hat sich hier gezeigt, dass GPC-Messungen in der Lage sind, gebundenes Polystyrol von ungebundenem Polystyrol zu trennen. Die Kern-Schale-Partikel besitzen ein deutlich höheres hydrodynamisches Volumen als das Hüllenpolymer alleine, daher eluierten ungebundene Ketten deutlich getrennt von den Partikeln (Abbildung 12). Zudem konnte durch Kombination der GPC mit einem Diodenarraydetektor nachgewiesen werden, dass Polymer und Nanopartikel an der gleichen Position eluieren und daher aneinander gebunden sein müssen.

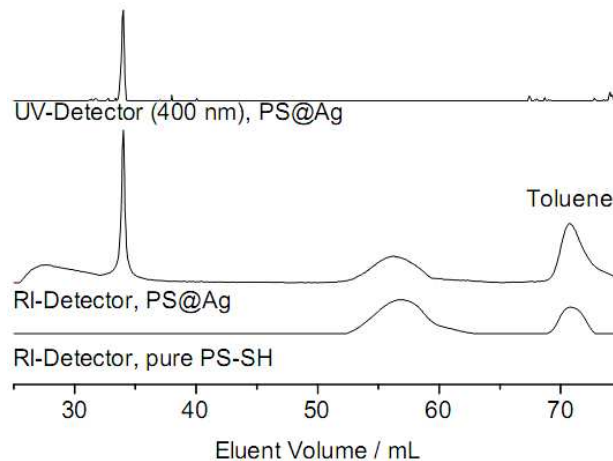


Abbildung 12: GPC von reinem endfunktionalisiertem Polystyrol (unten:RI) und Polystyrol/Silber (mitte:RI, oben: UV). Bei den Hybridmaterialien zeigt sich, dass zusätzlich zum ungebundenen Polystyrol bei 56 ml auch ein stark UV-aktives Signal bei 32 ml beobachtet werden kann, bei dem es sich um die polymerstabilisierten Silbernanopartikel handelt.

Die hohe Stabilität der Nanopartikel und ihre Verträglichkeit mit konventionellem Polystyrol macht die Co-Extrusion von polymerstabilisierten Nanopartikeln mit Polystyrol nahe liegend. Es wurde beobachtet, dass die Partikel sich trotz der hohen Temperaturen von bis zu 190 °C

morphologisch nicht verändern. Die Plasmonenresonanzabsorption hat sich durch das Extrudieren kaum ändert, was ebenfalls durch die tiefgelbe, transparente Farbe der Blends sichtbar war. Daher konnte eine chemische Veränderung ebenfalls ausgeschlossen werden.

In TEM-Aufnahmen vom extrudierten Blend war erkennbar, dass die Silbernanopartikel homogen im Blend dispergiert waren (Abbildung 13). Dies ist soweit bekannt der erste Fall, dass Metallnanopartikel homogen durch simple Co-Extrusion in einem Polymer dispergiert werden konnten.

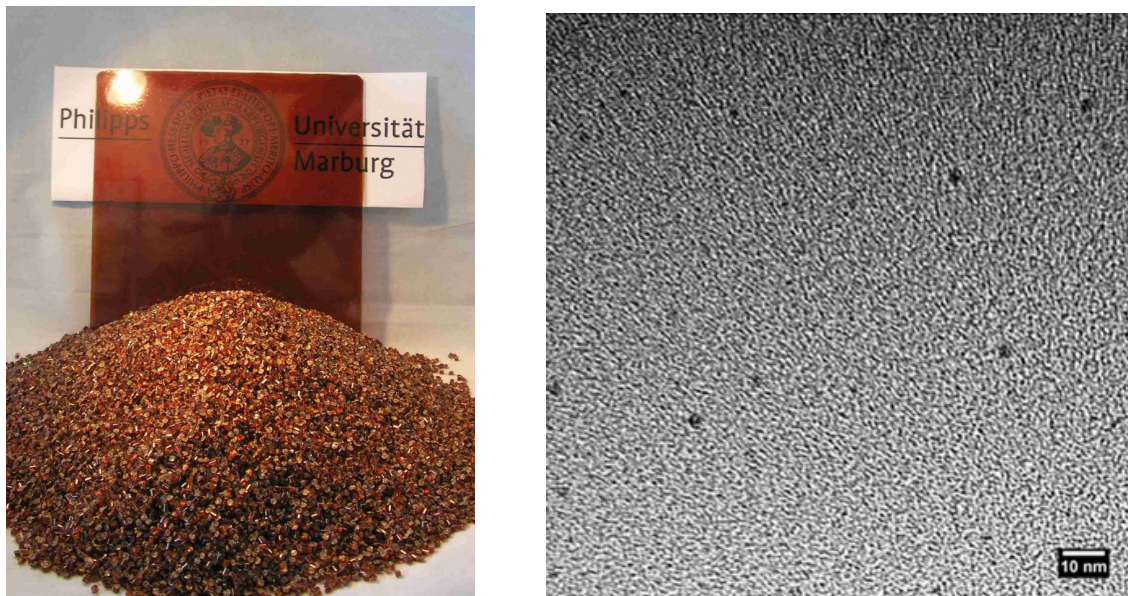


Abbildung 13: Polystyrol mit polystyrolstabilisierten Silbernanopartikeln als Additiv nach Co-Extrusion (Ag: 0.025 wt-%, links). Im TEM (rechts) zeigt sich eine sehr homogene Dispersion von unveränderten Silbernanopartikeln.

4.1.2 Erklärung der Eigenleistung

Alle dargestellten synthetischen Arbeiten wurden von mir ausgeführt. Alle analytischen Arbeiten mit Ausnahme des XRD (AG Prof. Harbrecht) wurden von mir durchgeführt. Dr. Julia Schmidt (geb. Getze) als Co-Autorin hat das Thema begründet, indem sie im Rahmen ihrer Dissertation von 2008 die „proof of concept“-Synthese von PS@Ag im Mikroreaktor durchgeführt hat, ihre Ergebnisse sind jedoch nicht Teil dieser Publikation.

PD Dr. habil. Seema Agarwal hat als Verantwortliche für Polymeranalytik den Analytikteil der Arbeit mitbetreut. Prof. Dr. Andreas Greiner hat die Hauptbetreuung der Arbeit übernommen und den Hauptteil der Korrekturarbeiten durchgeführt.

In dieser Veröffentlichung sind Ergebnisse verarbeitet, die bereits Teil meiner Diplomarbeit waren und demzufolge nicht für die Dissertation herangezogen werden dürfen. Dabei handelt es sich um folgende Synthesen und die zugehörigen Abbildungen: Synthese von PS-block-PMMA-SH@Ag, Synthese von PS@Ag ohne Superhydrid, Synthese von PS@Cu und „proof of concept“-Synthese von PS@Ag mit Superhydrid.

Der Hauptteil der Arbeit wurde von mir im Rahmen der Dissertation angefertigt, dabei handelt es sich explizit um folgende Punkte: systematische GPC von Nanopartikeln und systematischer Aufbau des Analytikverfahrens, Co-Extrusion und Heißpressen, Syntheseplanung und systematische Synthesen von PS@Ag mit Superhydrid, Untersuchung der Glaspunktänderungen, Berichterstattung und Erstellen des Manuskripts

4.2 Polymerstabilisierte Palladium-Nanowürmer

Der Inhalt dieses Kapitels wurde bereits zur Veröffentlichung eingereicht:

Zur Veröffentlichung vorbereitet:

Stefan Bokern, Catarina Nardi Tironi, Kerstin Volz, Andreas Greiner, „Polymer-Stabilized Palladium Nanoworms With High Aspect Ratio”, **2011**.

4.2.1 Zusammenfassung und Diskussion

Ausgehend von der in Kapitel 4.1 vorgestellten Synthese von Silbernanopartikeln mit Polystyrolhülle wurde versucht, Palladiumnanopartikel mit Polystyrolhülle herzustellen. Diese sollten in einer Polystyrolmatrix dispergiert werden, um für katalytische Anwendungen zur Verfügung zu stehen. Beispielsweise ist eine katalytisch aktive Membran denkbar, da Polystyrol sehr gut gasdurchlässig ist. Polymermatrizes mit inkorporierten Palladiumnanopartikeln sind bereits als katalytisch aktiv in der Literatur bekannt, zeigen jedoch eine relativ inhomogene Partikelverteilung bei gleichzeitig großen Partikeln und aufwändiger Herstellungsmethode.¹⁰

ω -mercapto-Polystyrol wurde hergestellt und identisch zu der bereits mit Silbernanopartikeln vorstellten Syntheseroute als Stabilisator eingesetzt. Hier wurde Silber(I)trifluoracetat durch das ebenfalls THF-lösliche Palladium(II)acetat ersetzt. Nach Superhydridreduktion wurde die Bildung von sehr kleinen, gut dispergierten und nicht aggregierten Palladiumnanopartikeln mit Durchmessern um 1,6 nm beobachtet.

Da Thiole als Katalysatorgift bekannt sind, wurde hier erstmals ω -2,2'-bipyridyl-Polystyrol (PS-bipy) als Stabilisierungsreagenz für Metallnanopartikel eingesetzt, ansonsten wurde die Syntheseroute nicht geändert (Abbildung 14). Dabei wurden nicht wie erwartet sphärische Palladiumnanopartikel erhalten, sondern eine bislang unbekannte Morphologie von sehr gut dispergierten und wenig aggregierten wurmartigen Palladiumnanopartikeln (Abbildung 15).

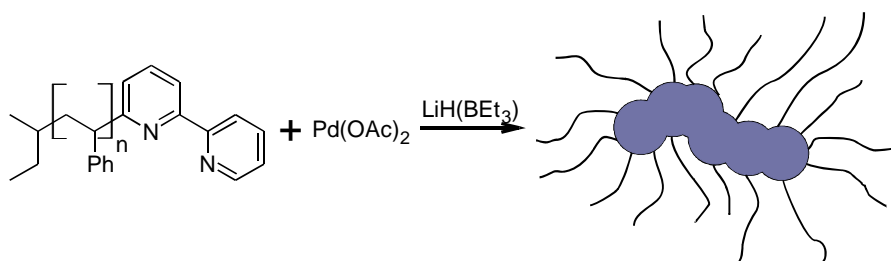


Abbildung 14: Schema zur Synthese von Palladiumnanopartikeln mit Polymerhülle, die zu wurmartigen Strukturen führte.

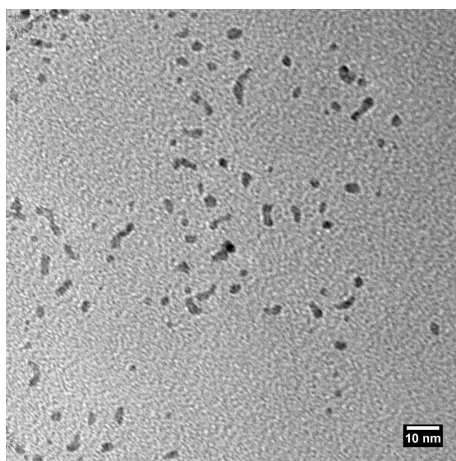


Abbildung 15: TEM von Palladium-"Nanowürmern" mit Polystyrolhülle.

Da diese Struktur von polymerstabilisierten „Nanowürmern“ nicht literaturbekannt ist, wurde der Fokus dieser Arbeit zunächst auf das Verständnis der Morphologie gelegt, auch wenn die polymerstabilisierten Nanowürmer in einem ersten Screening eine katalytische Aktivität in der Reduktion von Nitrophenol durch Natriumborhydrid gezeigt haben. Dies wird Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein.

Es hat sich gezeigt, dass die Synthese von Nanowürmern eine hohe Reproduzierbarkeit aufwies. Unabhängig von der Kettenlänge des Polymers wurden Nanowürmer mit einer ähnlichen Größe um 2 nm Durchmesser und 10 nm Länge erhalten. Das molare Verhältnis von Polymer zu Palladiumsalz zeigte in der untersuchten Bandbreite ebenfalls keinen Einfluss auf die Morphologie. Die Struktur der Nanowürmer hat sich zudem als sehr stabil herausgestellt. Selbst harsche Bedingungen wie in Chloroform-Dispersion für 10 Tage oder Erhitzen auf 190 °C hatten keine morphologischen Veränderungen zur Folge.

Bei einer Probe von Palladiumnanowürmern mit hohem Polymer-Molekulargewicht gelang eine TEM-Aufnahme, bei der es sich augenscheinlich um eine Zwischenstufe zur Bildung von Nanowürmern handelt (Abbildung 16). Es ist zu erkennen, dass 4-5 sphärische Palladiumnanopartikel in einer wurmartigen Struktur aggregieren. Es ist daher anzunehmen, dass bei der Synthese von Palladiumnanowürmern zunächst sphärische Palladiumnanopartikel entstehen, wie es auch bei den unter Kapitel 4.1 vorgestellten Silbernanopartikeln beobachtet wurde.

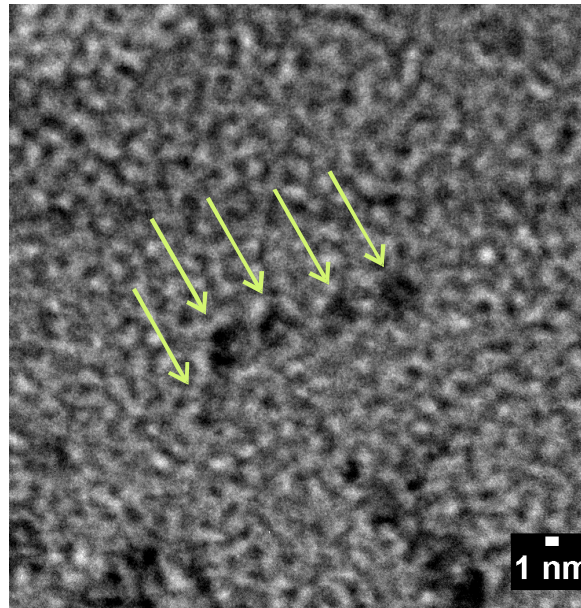


Abbildung 16: TEM-Ausschnitt von einer Palladium-"Nanowurm"-Probe. Hier handelt es sich augenscheinlich um ein Intermediat zwischen sphärischen und wurmartigen Nanopartikeln.

Zudem ist es gelungen, Palladiumnanowürmer mit ω -mercapto-Polystyrol als Stabilisator herzustellen. Diese haben eine leicht veränderte Morphologie, sie sind mit 10 nm Durchmesser und bis zu 120 nm Länge deutlich größer als die Nanowürmer mit ω -2,2'-bipyridyl-Polystyrol als Stabilisator (Abbildung 17). Die Ergebnisse zeigten, dass die Art der Stabilisatoranbindung nicht der Hauptgrund für die Bildung von Nanowürmern sein konnte, sondern wahrscheinlich ein Resultat aus der Kombination eines polymeren Stabilisators mit einer Hydrid-Reduktion war.

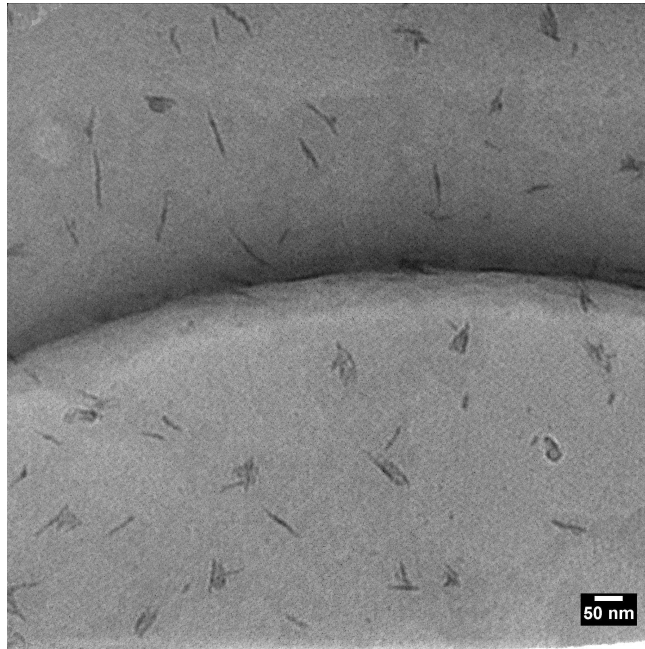


Abbildung 17: Sehr lange Palladiumnanowürmer, die durch thiofunktionalisiertes Polystyrol stabilisiert sind.

Der Grund, warum Palladium wurmartige Strukturen bildete und Metalle wie Gold und Silber nicht, ist bislang unbekannt. Es wird wegen der Anwesenheit von Hydriden jedoch spekuliert, dass Palladiumhydrid eine Rolle spielt. Falls es sich oberflächlich auf den sphärischen Palladiumnanopartikeln bildet, kann die Bindung zum stabilisierenden Polymer deutlich geschwächt werden, wodurch die Partikel nach Polymerdesorption partiell aggregieren können. Diese Aggregation wurde aber durch die Verwendung von Polymeren als Stabilisatoren sterisch deutlich gehemmt, wodurch nur 4 bis 6 Partikel miteinander aggregieren konnten.

4.2.2 Erklärung der Eigenleistung

Die Syntheseplanung, die Berichterstattung und alle dargestellten synthetischen und analytischen Arbeiten wurden von mir ausgeführt, ergänzende Arbeiten wurden von Catarina Nardi Tironi durchgeführt. Das Manuskript wurde von mir erstellt. Der Analytik-Aufbau der DAD-GPC wurde von mir entwickelt. Prof. Dr. Kerstin Volz stand bei der Deutung der TEM-Analysen beratend zur Seite. Prof. Dr. Andreas Greiner hat die Gesamtbetreuung und die Hauptkorrektur übernommen.

4.3 Metallnanopartikel-vernetzte Elastomere

Der Inhalt dieses Kapitels ist veröffentlicht:

Stefan Bokern, Ziyin Fan, Claudia Mattheis, Andreas Greiner, Seema Agarwal, „Synthesis of New Thermoplastic Elastomers by Silver Nanoparticles as Cross-Linker”, *Macromolecules*, **2011**, 44 (12), 5036-5042.

doi: 10.1021/ma200738b

4.3.1 Zusammenfassung und Diskussion

Das Konzept der Stabilisierung von Metallnanopartikeln mit endfunktionalisierten Polymeren wurde erweitert, indem difunktionelle Polymere als Stabilisator angewandt wurden. In Vorversuchen hat sich bei der Verwendung von α,ω -dimercapto-Polystyrol als Stabilisator für Silber- bzw. Goldnanopartikel gezeigt, dass nanopartikelverknüpfte Materialien erhalten wurden, was sehr einfach durch Quellbarkeit und Gelbildung in Lösungsmitteln nachgewiesen werden konnte. Es war daher anzunehmen, dass bei der Verwendung eines Telechels mit niedrigem Glaspunkt wie Poly(*cis*-1,4-Isopren) ein Elastomer erhalten werden konnte, welches eine direkte Abhängigkeit der makroskopischen Eigenschaften von der Wechselwirkung des Polymers mit inkorporierten Nanopartikeln zeigen müsste. Um dies nachzuweisen, wurde zunächst α,ω -Dimercapto-Poly(*cis*-1,4-Isopren) mit hohem *cis*-Anteil und nahezu quantitativer Funktionalisierung synthetisiert (Abbildung 18).

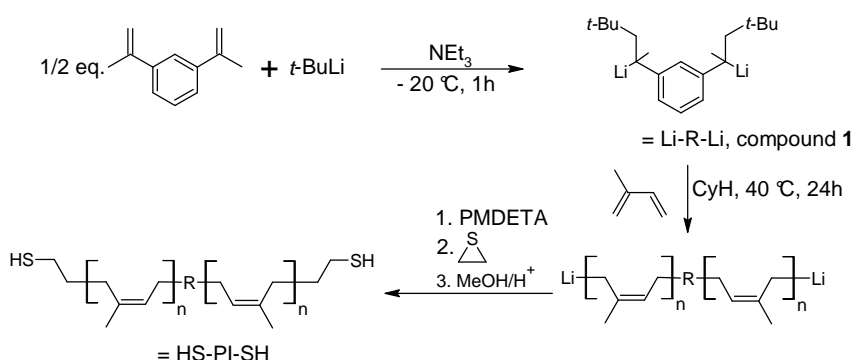


Abbildung 18: Reaktionsschema zur Eintopfsynthese von Dimercaptopolyisopren mit hohem *cis*-Gehalt.

Dieses Polymer ist nicht in der Literatur beschrieben. Ähnliche Syntheseveruche scheiterten vermutlich an der auch hier beobachteten Gelierung des Reaktionsmediums, ausgelöst durch

physikalische Vernetzung der polaren Endgruppen im unpolaren Lösungsmittel. Dies konnte hier durch Zugabe von PMDETA komplett verhindert werden, welches zum Aufbrechen der Lithiumorganylaggregate der Endgruppen führt. Das resultierende Polymer zeigte eine monomodale Verteilung in der GPC, eine nahezu quantitative Funktionalisierung und war vollkommen löslich in unpolaren organischen Lösungsmitteln.

Dieses Telechel wurde zur Stabilisierung von Silbernanopartikeln eingesetzt. Dabei zeigte sich, dass die Zugabe des Reduktionsmittels Lithiumtriethylborhydrid zur Polymer/Silbersalzlösung zu tiefbraunen Silbernanopartikeln führte, die mit dem Polymer augenblicklich ein Gel bildeten. Die Nanopartikel hatten eine Größe um 2 nm, wie bei den polystyrolstabilisierten Nanopartikeln, die im Kapitel 4.1 vorgestellt wurden. Nach Aufarbeitung zeigte sich, dass die mechanischen Eigenschaften des resultierenden Hybridmaterials stark abhängig vom Gehalt an Nanopartikeln waren. Das E-Modul stieg mit zunehmendem Nanopartikelgehalt an, sank jedoch ab einem bestimmten Wert wieder stark ab (Abbildung 19)

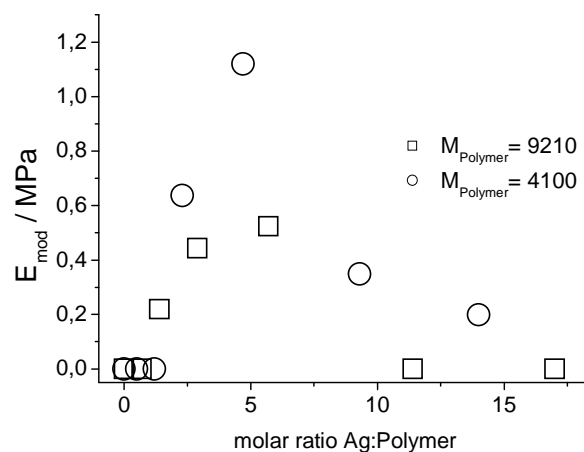


Abbildung 19: Auftretung des gemessenen E-Moduls gegen den Silbergehalt. Es ist ersichtlich, dass beide Kettenlängen ein Maximum des E-Moduls bei einem molaren Verhältnis von Silber zu Polymer von 5 bis 7:1 besitzen.

Dies ist dadurch zu erklären, dass das E-Modul ein direktes Resultat aus Vernetzung ist und diese einen Punkt der Sättigung erreichen, an dem jede Polymerkette an einen Nanopartikel gebunden ist und jeder Partikel eine maximale Kettendichte auf der Oberfläche besitzt. Weniger Nanopartikel führen zu ungebundenen Polymerkettenenden, mehr Nanopartikel führen zu einer Abnahme der Kettendichte (Abbildung 20).

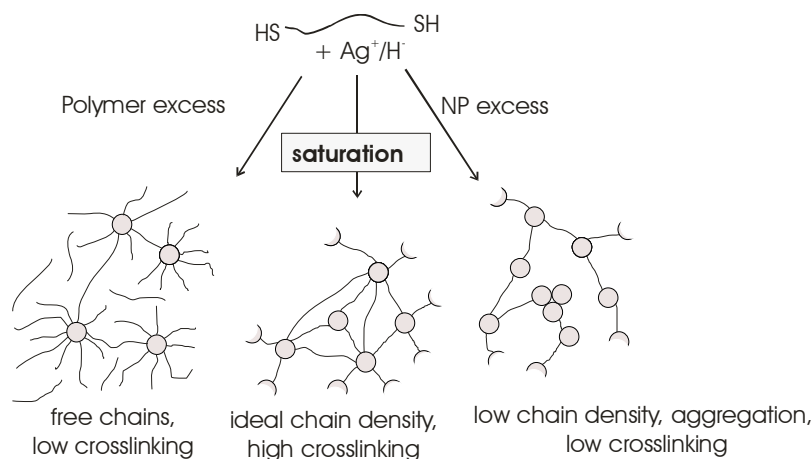


Abbildung 20: Hypothese zur Erklärung der gemessenen E-Module über eine Sättigung mit Nanopartikeln.

Die vorgestellte Materialklasse der nanopartikelverknüpften Elastomere ist nur in einem expliziten Literaturbeispiel beschrieben, wobei es sich aber um einen Fall mit kovalenter, irreversibler Vernetzung handelt.⁷²

Im Gegensatz dazu zeigte sich hier jedoch, dass die Vernetzung reversibel ist. Es handelt es sich um ein thermisch reversibel verarbeitbares Material, also um ein thermoplastisches Elastomer. Der Grund für die reversible Vernetzung liegt vermutlich in der nichtkovalenten Bindung zwischen der Thiolendgruppe und der Nanopartikeloberfläche, der genaue Mechanismus des Koordinationsverlustes ist jedoch noch nicht bekannt. Zudem konnte nachgewiesen werden, dass die in der Polymermatrix immobilisierten Silbernanopartikel zu einem antibakteriellen Effekt führen. Es wurde kein „Leaching“ von antibakteriellen Substanzen gefunden, was dieses Material für zukünftige Anwendungen als antibakterielles Gummi qualifizieren kann.

4.3.2 Erklärung der Eigenleistung

Die Synthesepipeline und die Berichterstattung wurden von mir ausgeführt. Das Manuskript wurde von mir erstellt. Alle beschriebenen synthetischen und analytischen Arbeiten wurden gemeinsam von mir und von der Forschungspraktikantin Ziyin Fan unter meiner Anleitung durchgeführt. Claudia Mattheis hat die antibakteriellen Tests durchgeführt. Prof. Dr. Andreas Greiner und PD Dr. habil. Seema Agarwal haben die Gesamtbetreuung und die Hauptkorrektur übernommen.

4.4 Künstliche Moleküle: Monofunktionalisierte Goldnanopartikel mit Polymerspacer

Der Inhalt dieses Kapitels wurde bereits zur Veröffentlichung eingereicht:

Stefan Bokern, Katharina Gries, Hans-Helmut Görtz, Volker Warzelhan, Seema Agarwal, Andreas Greiner, „Precisely Designed Gold Nanoparticles by Surface Polymerization – Artificial Molecules as Building Blocks for Novel Materials”, *Advanced Functional Materials*, **2011**.

doi: 10.1002/adfm.201100590

4.4.1 Zusammenfassung und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit war es möglich, die bereits literaturbekannte Oberflächenpolymerisation zur Herstellung monofunktionalisierter Goldnanopartikel anzuwenden, um eine einzelne funktionalisierte Polymerkette an einen Nanopartikel anzubringen. Dies gelang durch die Anwendung eines neuen funktionalisierten Polymer-Azo-Initiators.

Es ist literaturbekannt, dass die Oberflächenpolymerisation eines Goldnanopartikels mit einem Azoinitiator dazu führt, dass sich auf einem Goldnanopartikel exakt ein Initiator-molekül befindet (Abbildung 21). Dies beruht auf dem sehr langsamen Zerfall des Initiators und der sehr schnellen Polymerisation, ähnlich wie bei einer Emulsionspolymerisation. Dadurch ist es sehr unwahrscheinlich, dass die Polymerisation auf einem Partikel durch Rekombination oder Disproportionierung abgebrochen wird.

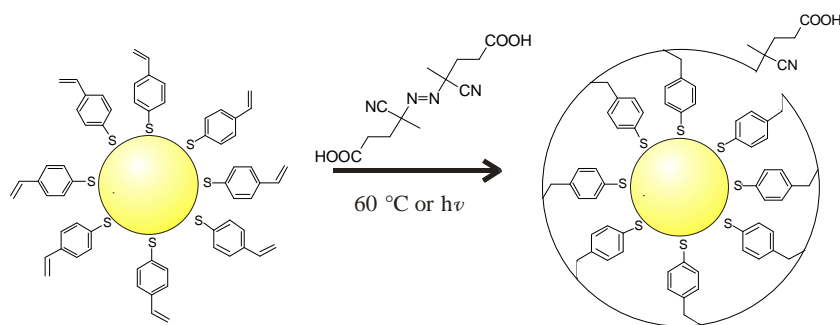


Abbildung 21: Schema einer Oberflächenpolymerisation.⁷⁰

Es kann zudem eine funktionelle Gruppe mit dem Azoinitiator eingebracht werden und für weitere Reaktionen zur Verfügung stehen, jedoch ist ein direkter Beweis oder eine Quantifizierung der Monofunktionalisierung bis jetzt noch nicht gelungen.

Ein (funktioneller) Polymer-Azo-Initiator würde dazu führen, dass nach der Oberflächenpolymerisation exakt eine Polymerkette auf einem Goldnanopartikel koordiniert ist. Dies würde den Nachweis der Monofunktionalisierung über den Anstieg des hydrodynamischen Volumens erlauben. Eine eingeführte Funktionalisierung würde zudem weitere Reaktionen erlauben. Hier wurde wegen der hohen Stabilität, der einfachen Nachweisbarkeit per NMR- und UV/Vis-Messungen und der Vielzahl an möglichen Folgereaktionen wie Dimerisierung Methylcoumarin verwendet.

Die für diese Reaktionen notwendigen Polymer-Azo-Initiatoren sind literaturbekannt, jedoch nur ohne Funktionalisierungen. Hier wurde erstmals ein Methylcoumarin-endfunktionalisiertes Polystyrol über ATRP mit hohem Funktionalisierungsgrad und enger Molekulargewichtsverteilung synthetisiert. Die ω -ständige Bromid-Endgruppe wurde über wenige quantitative Schritte in ein Amin überführt.

Dies ermöglichte eine Dimerisierung mit dem difunktionellen Azo-Initiator ACPC und führte damit zur nahezu quantitativen Bildung eines difunktionellen Diblockpolymer-azo-Initiators. Die quantitative Ausbeute konnte über Verdopplung des Molekulargewichts in GPC-Messungen nachgewiesen werden. Zudem zeigte der Initiator einen thermischen Zerfall und damit eine Halbierung des Molekulargewichts (Abbildung 22).

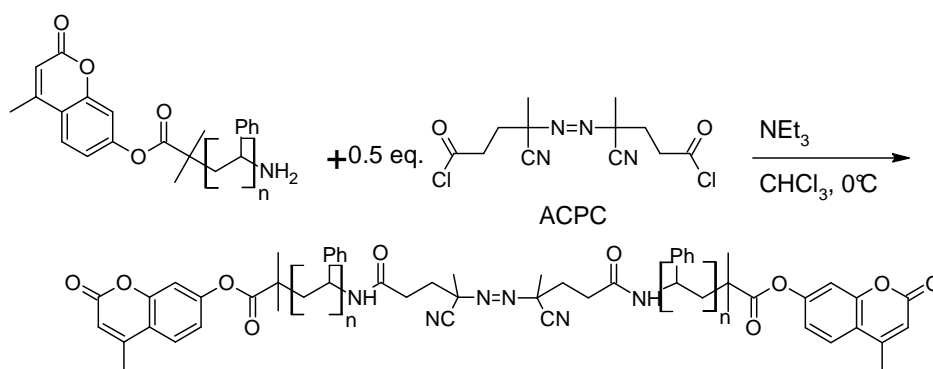


Abbildung 22: Reaktionsschema zur Dimerisierung von endfunktionalisiertem Polystyrol mit ACPC. Es resultiert ein Di-endfunktionalisierter Polymer-Azo-Initiator

Der hergestellte funktionelle Polymer-Azo-Initiator wurde in der Oberflächenpolymerisation von Goldnanopartikeln eingesetzt und führte zu Goldnanopartikeln mit exakt einer funktionalisierten Polystyrolkette (Abbildung 23). Dies konnte über GPC-Messungen nachgewiesen werden.

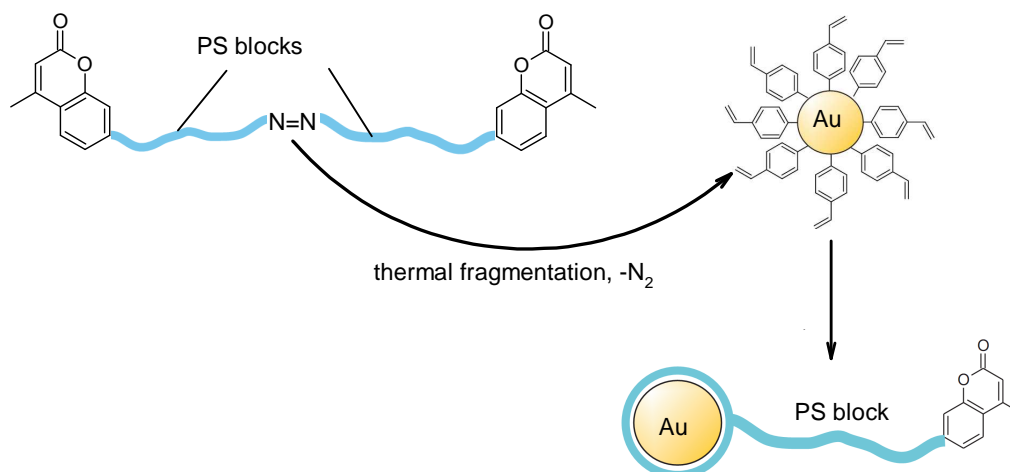


Abbildung 23: Schema zur Oberflächenpolymerisation mit einem Polymer-Azo-Initiator. Es resultiert ein Goldnanopartikel mit exakt einem endfunktionalisiertem Polystyrolblock.

Es war erstmals möglich, unpolymersierte Goldnanopartikel reproduzierbar über eine neue GPC-Methode mit DMF/LiBr als Eluenten und selektivem Goldnanopartikelnachweis über UV/Vis-Messungen zu detektieren. Nach der Oberflächenpolymerisation stieg das gemessene Molekulargewicht der Goldnanopartikel um das Molekulargewicht eines Polystyrolblocks an (Abbildung 24).

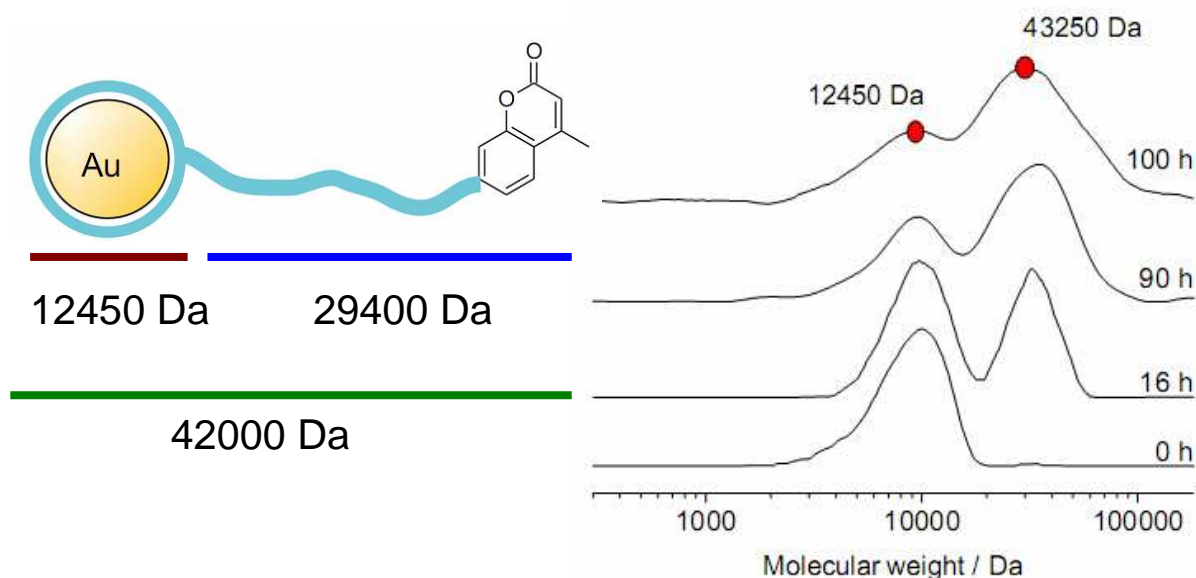


Abbildung 24: Darstellung der GPC-Methode als Nachweis für eine Monofunktionalisierung. Der Nanopartikel allein hat ein Molekulargewicht von etwa 12450 Da, ein Polymerblock des Initiators hat allein ein Molekulargewicht von etwa 29400 Da. In der GPC wird dieses kumulative Molekulargewicht von etwa 42000 Da nach der Reaktion gefunden. Der gezeigte UV-Detektor ist selektiv für Goldnanopartikel.

Diese Ergebnisse konnten mit anderen Initiator-Molekulargewichten reproduziert werden. Abwesenheit eines Initiators führte zu keiner Änderung. Die Goldnanopartikel zeigten keine morphologischen Veränderungen. Somit dienen die GPC-Messungen als ein eindeutiger Nachweis für die erfolgreiche Monofunktionalisierung eines Goldnanopartikels. Die resultierenden monofunktionalisierten Goldnanopartikel können als künstliche Moleküle betrachtet werden, da sie die Eigenschaften von Nanopartikeln mit denen eines klassischen Moleküls wie Methylcoumarin vereinen.

4.4.2 Erklärung der Eigenleistung

Die Syntheseplanung, die Berichterstattung und alle dargestellten synthetischen und analytischen Arbeiten wurden von mir ausgeführt. Das Manuskript wurde von mir erstellt. Der Analytik-Aufbau der DAD-GPC wurde von mir entwickelt. Dipl.-Chem. Katharina Gries hat die Synthese der unpolymerisierten Goldnanopartikel entwickelt und die von mir durchgeführten Synthesen betreut. Prof. Dr. Volker Warzelhan und Dr. Hans-Helmut Görtz hatten beratende Funktion bei der Syntheseplanung. PD Dr. habil. Seema Agarwal hat die Polymeranalytik betreut. Prof. Dr. Andreas Greiner hat die Gesamtbetreuung und die Hauptkorrektur übernommen.

5. Ausblick

Diese Dissertation wurde insbesondere im Hinblick auf Synthesemethoden und Charakterisierungsmethoden neuer Materialien angefertigt und es wurden viele grundlegende Arbeiten für zukünftige Projekte durchgeführt. Die vorgestellten Themen sind daher nicht abschließend behandelt, wodurch sich eine Vielzahl von möglichen Forschungsrichtungen für zukünftige Arbeiten ergibt.

Auf dem Gebiet der Metallnanopartikel stabilisiert durch einfach endfunktionalisierte Polymere besteht zunächst die Möglichkeit, die sehr modular gestaltete Synthese auf andere Nanopartikel und Polymere auszudehnen und so eine Vielzahl von möglichen neuen Hybridmaterialien herzustellen.

Polymerstabilisierte Nickel- oder Cobaltnanopartikel können Superparamagnetismus zeigen und so eine Möglichkeit bieten, konventionelle Polymere wie Polystyrol durch Coextrusion sehr einfach und günstig mit magnetischen Eigenschaften auszurüsten.

Quantenpunkte wie Cadmiumselenidnanopartikel sollten ebenfalls sehr einfach mit Polymerstabilisatoren auszurüsten sein. Der oft verwendete Stabilisator Trioctylphosphinoxid sollte durch Polymere ersetzbar sein. Beispielsweise sollte sich durch Terminierung einer anionischen Polymerisation mit Trimethoxyphosphinoxid ein dreiarmliges Tri(polystyrol)phosphinoxid ergeben, welches Quantenpunkte sehr effektiv stabilisieren sollte. Polymere mit dispergierten Quantenpunkten eröffnen vor allem in Richtung optischer Anwendungen und Sensorik neue Einsatzmöglichkeiten.

Die vorgestellten Palladiumnanopartikel mit Polymerhülle zeigten in Vorversuchen bereits eine katalytische Aktivität bei Redoxreaktionen. Hier wäre es von Interesse, die katalytische Aktivität von Palladiumnanopartikeln in einer Polystyrolmatrix bei einer Gasphasenreaktion zu untersuchen, da Polystyrol sehr gasdurchlässig ist.

Das Hüllpolymer lässt sich ebenfalls sehr einfach modifizieren, zum Beispiel um eine große Bandbreite an blockcopolymerstabilisierten Nanopartikeln zu synthetisieren. Hier ist es vom wissenschaftlichen Interesse, inwiefern die Entmischung durch die Koordination an einen Nanopartikel beeinflusst wird.

Für alle vorgestellten Materialien gilt, dass der Einfluss der polymerstabilisierten Nanopartikel auf die mechanischen Eigenschaften des Matrixpolymers bis jetzt noch nicht gründlich erforscht wurde. Hier ergeben sich wahrscheinlich Verstärkungseffekte, da sich die polymerstabilisierten Nanopartikel prinzipiell wie stark verzweigte Polymere verhalten sollten, die für solche Einflüsse bereits bekannt sind.

Die vorgestellten stark anisotropen Palladium-„Nanowürmer“ sollten ebenfalls einen deutlichen Effekt auf die mechanischen Eigenschaften des Matrixpolymers zeigen. Eventuell lässt sich eine Verstärkung wie bei faserhaltigen Kompositmaterialien erreichen.

Zudem sollten andere für Polymere mögliche Verarbeitungsmethoden wie Spin-Coating, Dip-Coating, Elektrosponning, TUFT oder WASTE ebenfalls auf die polymerstabilisierten Nanopartikel anwendbar sein und damit neue Strukturen zugänglich machen. Vor allem das Beschichten von Oberflächen mit gut dispergierten Nanopartikeln in Polymermatrix per Spin- oder Dipcoating sollte auch für industrielle Applikationen interessant sein. Nach Entfernen des Matrixpolymers durch Pyrolyse würden fein verteilte Nanopartikel auf der Oberfläche zurückbleiben, was für katalytische Anwendungen von großer Bedeutung wäre.

Die Materialklasse der nanopartikelvernetzten Elastomere bietet ebenfalls die Möglichkeiten für weiterführende Arbeiten. Die Verwendung von anisotropen Partikeln wie Goldnanostäbchen sollte bei Belastung zu einer Orientierung in der Polyisoprenmatrix führen. Diese Orientierung kann die optischen Eigenschaften der Stäbchen stark ändern und so ein responsives Material darstellen. Magnetische Nanopartikel als Vernetzer würden eventuell eine Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften vom Magnetfeld zeigen. Zudem wären die Nanopartikel homogen in der Elastomermatrix dispergiert, was bislang bei ähnlichen Materialien wegen Aggregation ein Problem dargestellt hat.

Vom grundlegenden Interesse sind weitere Arbeiten, die den Zusammenhang zwischen den mechanischen Eigenschaften und der Art der Nanopartikel untersuchen. Es besteht die Frage, ob über die mechanischen Eigenschaften Aussagen über die Bindungsstärken zwischen Nanopartikeln und Endgruppen getroffen werden können. Beispielsweise sollten verschiedene Metalle je nach Thiophilie verschieden hohe E-Module zeigen. Außerdem sollte die Größe und die Morphologie der Nanopartikel ebenfalls einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften haben, was bislang jedoch nur eine Vermutung ist.

Bislang ist nicht verstanden, wieso das Material thermoplastisch ist. Hier sollten thermomechanische Untersuchungen dabei helfen, den Erweichungsvorgang zu verstehen. Rheologische Untersuchungen sollten zudem zeigen, ob das Material gegenüber anderen thermoplastischen Elastomeren veränderte Eigenschaften zeigt. Beispielsweise ist anzunehmen, dass die Viskosität in der Schmelze gegenüber einem Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymer deutlich kleiner sein sollte, da die verknüpfenden Silbernanopartikel selbst nicht schmelzen und somit nicht zur Viskosität beitragen.

Auch auf dem Gebiet der reinen Polymerchemie wurden Grundsteine gelegt, auf denen weitere Arbeiten aufbauen können. Das synthetisierte α,ω -Dimercapto-Polyisopren mit

hohem cis-Anteil ist ein Baustein, der beispielsweise Verwendung in der Synthese von Blockcopolymeren Anwendung finden kann. Dies ist über die Verwendung als RAFT-Precursor und die Verwendung als Radikalüberträger möglich. Zudem ist die Telechel-Synthese mit PMDETA-Zugabe vermutlich auch auf andere Funktionalisierungen anwendbar. Ethylenoxid würde in einem Schritt zu α,ω -Dihydroxy-Polyisopren führen, einem Reagenz für Polyadditionsreaktionen. Kohlendioxid sollte zu α,ω -Dicarboxy-Polyisopren führen, mit dem sich oxiphile Nanopartikel wie Magnetitnanopartikel als Vernetzer einsetzen ließen.

Die erstmals synthetisierten endfunktionalisierten Polymer-azo-Initiatoren lassen sich auch einsetzen, um endfunktionalisierte Diblockcopolymere über freie radikalische Polymerisation herzustellen. Die Synthese ist so modular, dass sich fast alle ATRP-polymerisierbaren Monomere mit fast allen frei radikalisch polymerisierbaren Monomeren kombinieren lassen. Zudem lassen sich für beide Blöcke auch jeweils Copolymere verwenden, um z.B. endfunktionalisierte Triblockcopolymere herzustellen. Interessant ist dieser Ansatz insbesondere für Monomere wie Isopren, Ethylen, Tetrafluorethylen, MDO oder DADMAC, die sich nicht oder nur schwer über ATRP polymerisieren lassen.

Diese Methode ermöglicht es also, kontrolliert (endfunktionalisierte) Diblockcopolymere herzustellen, die sonst nicht oder nur schwer zugänglich sind. Auch multifunktionale Multiblockcopolymere sind zugänglich, beispielsweise α -Methylcoumarin-PMMA-blockco-PolyNiPAAm-blockco-Caprolacton(MDO). Dieses Polymer wäre mechanisch stabil (PMMA), thermoresponsiv (NiPAAm-Block), UV-responsiv (Methylcoumarin-Endgruppe) und teilweise bioabbaubar (Caprolacton/MDO-Block). Da die Methylcoumaringruppe reversibel dimerisierbar ist, lassen sich auch ABA-Blockcopolymere herstellen.

Auch die Endgruppe lässt sich wegen des modularen Aufbaus der Synthese verändern, was sehr viele Möglichkeiten für Folgereaktionen bietet. Beispielsweise sind Alkin-, Azid-, Thiol- oder Cyclopentadien-Endgruppen mit den Möglichkeiten der ATRP einführbar. Insbesondere die clickfähigen Endgruppen lassen sich in viele beliebige andere funktionelle Gruppen überführen, beispielsweise Peptide für die Biosensorik, Rezeptoren wie Biotin oder antibakterielle Wirkstoffe. Dies ist übertragbar auf die monofunktionalisierten Goldnanopartikel, um beispielsweise einen Goldnanopartikel mit exakt einem Protein herzustellen.

In diesem Fall würde exakt ein spektroskopisch und elektronenmikroskopisch sichtbarer Goldnanopartikel exakt einem Protein entsprechen, was komplett neue Möglichkeiten in der Biosensorik ermöglicht: Ein Rezeptor-Protein wäre an genau einen Goldnanopartikel

gebunden und würde auf genau ein Substratmolekül reagieren, was direkt durch den Goldnanopartikel beobachtbar wäre

Zudem sollten bereits die hergestellten Methylcoumarin-funktionalisierten Goldnanopartikel interessante Möglichkeiten bieten. Es sollte möglich sein, mit einem UV-Laser und diesen Partikeln auf Coumarin-funktionalisierten Oberflächen zu schreiben. Dort wo der UV-Laser auf die Oberfläche trifft, wird ein Goldnanopartikel reversibel über die Coumaringruppe an die Oberfläche gebunden.

Weitere Arbeiten sind geplant, um die Wechselwirkung zwischen Nanopartikel und einem Farbstoff wie Methylcoumarin zu untersuchen. Die vorgestellte Syntheseroute ermöglicht es, den Abstand zwischen Nanopartikel und Farbstoff genau einzustellen, zudem ist das System durch das Anbringen von exakt einem Farbstoffmolekül auf einem Nanopartikel deutlich einfacher zu untersuchen als multifunktionelle Partikel. Dies würde zu sehr wichtigem Grundlagenverständnis bei photochemischen Prozessen auf Nanopartikeln führen.

6. Danksagung

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Andreas Greiner danke ich für das Bereitstellen dieses überaus interessanten und ergiebigen Forschungsthemas und für die Erstellung des Erstgutachtens. Ohne die vielen Gespräche und Feedbacks wäre diese Dissertation nie fertig geworden. Besonders danke ich ihm für seinen Einsatz wenn es um Kooperationen innerhalb und außerhalb der Arbeitsgruppe ging. Zudem habe ich bei Ihm gelernt, dass der Weg von der Forschung bis zur Anwendung auch sehr kurz sein kann.

PD Dr. habil. Seema Agarwal danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens, für viele anregende Gespräche, für viel konstruktive Kritik und für erhebliche Investitionen in die polymeranalytische Infrastruktur. Ohne diese Investitionen wäre der Großteil der neu entwickelten Analytik nicht möglich gewesen.

Ich danke den gesamten Arbeitsgruppen Greiner, Agarwal und assoziierte Mitglieder für das angenehme Arbeitsumfeld, viele Gespräche und die schöne Teamarbeit.

Meinem Laborkollegen Dr. Norman Grabe danke ich für das ruhige Arbeitsklima, die Zusammenarbeit auf dem Thema der polymeren Azo-Initiatoren, die Einführungen in die hohe Kunst der Gelpermeationschromatographie und für seine unendliche Geduld. Meinem Laborkollegen Fabian Mitschang danke ich für das ruhige Arbeitsklima und die interessanten Diskussionen.

Meiner Kollegin Katharina Gries danke ich für die Einführung auf dem Gebiet der Goldnanopartikel und für viele kleine und größeren Kollaborationen, die Großteile dieser Arbeit erst möglich gemacht haben.

Dr. Carsten Sinkel danke ich für die Hilfe bei der ATRP und für die Bereitstellung der coumarinhaltigen Initiatoren.

Dr. Julia Schmidt (geb. Getze) danke ich für die Einführung und grundlegenden Arbeiten auf den Gebieten der polymerstabilisierten Nanopartikel und der Mikroreaktionstechnik.

Anna Katharina Bier, Christoph Luy und Christian Knierim danke ich für die Hilfe bei Besorgungen, wenn es um Gerätschaften, Computerteile oder Gasflaschen ging.

Claudia Mattheis danke ich für die Durchführung der antibakteriellen Tests und für die Deutung der Ergebnisse. Elisabeth Giebel danke ich für die Betreuung der Zug-Dehnungs-Messungen. Kahrin Bubel danke ich für das tagelange Überlassen ihrer wertvollen GPC's.

Ilka Paulus danke ich für ihre unendliche Geduld, wenn es um Fragen zu TGA und DSC ging.

Dr. Roland Dersch und Dr. Marcel Thieme danke ich dafür, dass Sie ihre Erfahrungen immer begierig mit mir geteilt haben.

Meinen Vertiefungsstudenten Alexander Kudielka und Ziyin Fan danke ich für ihren unermüdlichen Einsatz und ihre Wissbegierigkeit. Das gilt auch für meine unzähligen Studenten und Schüler, die ich in Praktika betreut habe.

Uwe Justus, Johanna Otto und Matrina Gerlach danke ich für kompetente Hilfe bei infrastrukturellen und logistischen Problemen.

Edith Schmidt danke ich für ihren großen Einsatz und ihre Unermüdlichkeit bei administrativen Aufgaben.

Michael Hellwig und Dr. Andreas Schaper vom wissenschaftlichen Zentrum für Materialwissenschaften danke ich für die intensive Betreuung bei den TEM und SEM-Messungen. Dr. Klaus Harms danke ich für Hilfe bei RPD-Messungen.

Der Elektrowerkstatt, der Glaswerkstatt und der Feinmechanikerwerkstatt danke ich für schnelle Hilfe bei kleinen und großen Problemen.

Prof. Volker Warzelhan und Dr. Hans-Helmut Görtz von der BASF SE danke ich für anregende Ideen, Unterstützung und sehr konstruktive Meetings. Zudem gilt der BASF SE der Dank für die Finanzierung von Teilen meiner Arbeit.

Schlussendlich danke ich der kompletten Großfamilie Bokern für konstante und verlässliche Unterstützung während meiner gesamten Ausbildung.

7. Literatur

1. Produktion <http://www.produktion.de/unternehmen-maerkte/krise-stoert-die-erfolgsgeschichte-der-kunststoffe-nur-wenig/> (zugegriffen am **14.02.2011**),
2. Daniel, M.-C.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2003**, 104, (1), 293-346.
3. Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Am. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1994**, (7), 801-802.
4. Evanoff, D. D.; Chumanov, G. *Chemphyschem* **2005**, 6, (7), 1221-1231.
5. Klingelhöfer, S.; Heitz, W.; Greiner, A.; Oestreich, S.; Förster, S.; Antonietti, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, (42), 10116-10120.
6. Ravaud, R.; Lemarquand, G.; Lemarquand, V. *J. Appl. Phys.* **2009**, 106, (3).
7. Zhang, B.; Wepf, R.; Fischer, K.; Schmidt, M.; Besse, S.; Lindner, P.; King, B. T.; Sigel, R.; Schurtenberger, P.; Talmon, Y.; Ding, Y.; Kröger, M.; Halperin, A.; Schlüter, A. D. *Angew. Chem.* **2011**, 123, (3), 763-766.
8. Kim, J.-H.; Lee, T. R. *Chem. Mat.* **2004**, 16, (19), 3647-3651.
9. Zhang, Z.; Ross, R. D.; Roeder, R. K. *Nanoscale* **2010**, 2, (4), 582-6.
10. Yu, J.; Liu, R. Y. F.; Poon, B.; Nazarenko, S.; Koloski, T.; Vargo, T.; Hiltner, A.; Baer, E. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 92, (2), 749-756.
11. Chou, C.-W.; Hsu, S.-h.; Chang, H.; Tseng, S.-M.; Lin, H.-R. *Polym. Degrad. Stabil.* **2006**, 91, (5), 1017-1024.
12. Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, (3), 668-677.
13. Heikens, D.; Hermans, P. H. *Makromol. Chem.* **1958**, 28, (3), 246-249.
14. Yilmaz, F.; Cianga, I.; Ito, K.; Senyo, T.; Yagci, Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, 24, (4), 316-319.
15. Baumert, M.; Mülhaupt, R. *Macromol Rapid Commun.* **1997**, 18, (9), 787-794.
16. Zopes, D.; von Hagen, R.; Muller, R.; Fiz, R.; Mathur, S. *Nanoscale* **2010**.
17. Manring, L. E.; Sogah, D. Y.; Cohen, G. M. *Macromolecules* **1989**, 22, (12), 4652-4654.
18. David, G.; Boutevin, B.; Robin, J.-J.; Loubat, C.; Zydowicz, N. *Polym. Int.* **2002**, 51, (9), 800-807.
19. Karasu, F.; Arsu, N.; Yagci, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 103, (6), 3766-3770.
20. Odian, G., *Principles of Polymerization (4th ed.)*. Wiley-Interscience: New York, **2004**.

21. Coessens, V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, (3), 337-377.
22. Matyjaszewski, K.; Tsarevsky, N. V. *Nat. Chem.* **2009**, 1, (4), 276-288.
23. Sinkel, C.; Greiner, A.; Agarwal, S. *Macromolecules* **2008**, 41, (10), 3460-3467.
24. Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1995**, 28, (23), 7901-7910.
25. Vogt, A. P.; Sumerlin, B. S. *Macromolecules* **2006**, 39, (16), 5286-5292.
26. Harth, E.; Hawker, C. J.; Fan, W.; Waymouth, R. M. *Macromolecules* **2001**, 34, (12), 3856-3862.
27. Postma, A.; Davis, T. P.; Evans, R. A.; Li, G.; Moad, G.; O'Shea, M. S. *Macromolecules* **2006**, 39, (16), 5293-5306.
28. Tong, J.-D.; Zhou, C.; Ni, S.; Winnik, M. A. *Macromolecules* **2001**, 34, (4), 696-705.
29. Dickstein, W. H.; Lillya, C. P. *Macromolecules* **1989**, 22, (10), 3882-3885.
30. Szwarc, M., Termination of anionic polymerization. In *Fortschritte Der Hochpolymeren-Forschung*, Springer Berlin / Heidelberg: **1960**; Vol. 2, pp 275-306.
31. Hirao, A.; Hayashi, M. *Acta Polymerica* **1999**, 50, (7), 219-231.
32. Dubois, P.; Jerome, R.; Teyssie, P. *Macromolecules* **1991**, 24, (5), 977-981.
33. Hilf, S.; Kilbinger, A. F. M. *Nat. Chem.* **2009**, 1, (7), 537-546.
34. Lechner, M.; Gehrke, K.; Nordmeier, E., *Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*. Birkhauser Basel: **2009**.
35. Odian, G., *Principles of polymerization*. Wiley-Interscience: **2004**.
36. Rimmer, S.; Ebdon, J. R.; Shepherd, M. J. *React. Func. Polym.* **1995**, 26, (1-3), 145-155.
37. Kim, D.; Jang, D. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 253, (19), 8045-8049.
38. Gombert, A. *Physik Journal* **2002**, 1, (9), 37-42.
39. Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discussions of the Faraday Society* **1951**, 11, 55-75.
40. Templeton, A. C.; Wuelfing, W. P.; Murray, R. W. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 33, (1), 27-36.
41. Weare, W. W.; Reed, S. M.; Warner, M. G.; Hutchison, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, (51), 12890-12891.
42. Aslam, M.; Fu, L.; Su, M.; Vijayamohanan, K.; Dravid, V. P. *J. Mat. Chem.* **2004**, 14, (12), 1795-1797.

43. Khanna, P. K.; Gokhale, R.; Subbarao, V. V. V. S.; Vishwanath, A. K.; Das, B. K.; Satyanarayana, C. V. V. *Mat. Chem. Phys.* **2005**, 92, (1), 229-233.
44. Gandubert, V. J.; Lennox, R. B. *Langmuir* **2005**, 21, (14), 6532-6539.
45. Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A. *Science* **2000**, 287, (5460), 1989-1992.
46. Wang, C.-H.; Hua, T.-E.; Chien, C.-C.; Yu, Y.-L.; Yang, T.-Y.; Liu, C.-J.; Leng, W.-H.; Hwu, Y.; Yang, Y.-C.; Kim, C.-C.; Je, J.-H.; Chen, C.-H.; Lin, H.-M.; Margaritondo, G. *Mat. Chem. Phys.* **2007**, 106, (2-3), 323-329.
47. Farah, A. A.; Alvarez-Puebla, R. A.; Fenniri, H. *J. Colloid Interf. Sci.* **2008**, 319, (2), 572-576.
48. Cortie, M. B.; van der Lingen, E. *ChemInform* **2004**, 35, (16), no-no.
49. Arruebo, M.; Fernández-Pacheco, R.; Ibarra, M. R.; Santamaría, J. *Nano Today* **2007**, 2, (3), 22-32.
50. Ali, M. www.chemistry-blog.com/2007/03/19/plasmonics-part-ii. (14.02.2011),
51. Barnes, W. L.; Dereux, A.; Ebbesen, T. W. *Nature* **2003**, 424, (6950), 824-830.
52. Anger, P.; Bharadwaj, P.; Novotny, L. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, (11).
53. Chan, W. C. W.; Nie, S. M. *Science* **1998**, 281, (5385), 2016-2018.
54. Kumar, C., *Metallic Nanomaterials*. Wiley VCH: Weinheim, 2009.
55. Dondapati, S. K.; Sau, T. K.; Hrelescu, C.; Klar, T. A.; Stefani, F. D.; Feldmann, J. *ACS Nano* **2010**, 4, (11), 6318-6322.
56. Alexander, K. D.; Skinner, K.; Zhang, S.; Wei, H.; Lopez, R. *Nano Lett.* **2010**, 10, (11), 4488-4493.
57. Sohn, B. H.; Seo, B. H. *Chem. Mat.* **2001**, 13, (5), 1752-1757.
58. Jain, P.; Pradeep, T. *Biotech. Bioeng.* **2005**, 90, (1), 59-63.
59. Huber, D. L. *Small* **2005**, 1, (5), 482-501.
60. Carotenuto, G.; Nicolais, L.; Perlo, P. *Polym. Eng. Sci.* **2006**, 46, (8), 1016-1021.
61. Ohno, K.; Koh, K.-m.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2002**, 35, (24), 8989-8993.
62. Corbierre, M. K.; Cameron, N. S.; Sutton, M.; Mochrie, S. G. J.; Lurio, L. B.; Rühm, A.; Lennox, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, (42), 10411-10412.
63. Moreno, M.; Hernández, R.; López, D. *Eur. Polym. J.* **2010**, 46, (11), 2099-2104.
64. Wei, G.-T.; Liu, F.-K.; Wang, C. R. C. *Anal. Chem.* **1999**, 71, (11), 2085-2091.
65. Savin, D. A.; Pyun, J.; Patterson, G. D.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **2002**, 40, (23), 2667-2676.

- 66. Huo, Q.; Worden, J. *J. Nanopart. Res.* **2007**, 9, (6), 1013-1025.
- 67. Sung, K.-M.; Mosley, D. W.; Peelle, B. R.; Zhang, S.; Jacobson, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, (16), 5064-5065.
- 68. Peterle, T.; Ringler, P.; Mayor, M. *Adv. Func. Mat.* **2009**, 19, (21), 3497-3506.
- 69. Carstairs, H. M. J.; Lymperopoulos, K.; Kapanidis, A. N.; Bath, J.; Turberfield, A. J. *ChemBioChem* **2009**, 10, (11), 1781-1783.
- 70. Kruger, C.; Agarwal, S.; Greiner, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, (9), 2710-1.
- 71. Bokern, S. Diplomarbeit. Philipps-Universität, Marburg, **2008**.
- 72. Sánchez-Ferrer, A.; et al. *Nanotechnology* **2010**, 21, (18), 185603.

8. Lebenslauf

▪ Persönliche Daten

Name: Dipl.-Chem. Stefan Bokern
Anschrift: Simmestraße 19
35043 Marburg-Cappel
Geburtsdatum und –ort: 28.03.1984 in Vechta (Niedersachsen)

▪ Schulausbildung

08/1990 - 07/2003 Grundschole, Orientierungsstufe und Gymnasium in Bakum und Vechta (Niedersachsen), Abschluss: Abitur

▪ Studium

10/2003 - 02/2008 Philipps-Universität Marburg, Grund- und Hauptstudium der Chemie (Diplom)
- Spezialisierungen: Metallorganische Chemie und Polymerchemie
03/2008 - 10/2008 Diplomarbeit in Polymerchemie bei Prof. A. Greiner (Marburg)
- Thema: „Synthese von Polymer-Metallnanopartikel-Konjugaten via Mikroreaktionstechnik und Untersuchung ihrer Eigenschaften“
- Abschluss: Diplom (Chemie)
10/2008 – 05/2011 Promotion in Polymerchemie bei Prof. A. Greiner (Marburg)